

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C08F 299/02, 290/12, 8/14, 2/50, C08G 59/42, C08L 63/00, G03F 7/027, G02B 5/20, H04N 5/66, H05K 3/06, 3/28, C09D 133/06	A1	(11) 国際公開番号 WO00/40632 (43) 国際公開日 2000年7月13日(13.07.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07249 (22) 国際出願日 1999年12月24日(24.12.99) (30) 優先権データ 特願平10/372075 1998年12月28日(28.12.98) JP 特願平11/60099 1999年3月8日(08.03.99) JP 特願平11/97388 1999年4月5日(05.04.99) JP 特願平11/129484 1999年5月11日(11.05.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 三宅弘人(MIYAKE, Hiroto)[JP/JP] 〒739-0651 広島県大竹市玖波6-8-2 Hiroshima, (JP) 圓尾且也(MARUO, Katsuya)[JP/JP] 〒739-0651 広島県大竹市玖波4-13-5 Hiroshima, (JP)	(74) 代理人 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, MODIFIED COPOLYMER AND RESIN COMPOSITION, AND ALKALI DEVELOPMENT TYPE PHOTOCURABLE GLASS PASTE (54)発明の名称 硬化性樹脂組成物、変性共重合体および樹脂組成物、アルカリ現像型光硬化性ガラスペースト (57) Abstract A curable resin composition which comprises a modified copolymer obtained by incorporating an epoxidized unsaturated compound through addition into part of the acid groups of a copolymer obtained mainly from acrylic acid and a (meth)acrylic ester, and is excellent in resist film forming properties and ink sensitivity; a photocurable or thermosetting resin and a composition thereof which each comprises a modification of a specific copolymer having a T_g of 50°C or higher, and has satisfactory ink sensitivity and tack-free properties; a curable resin composition for resists which is obtained from a copolymer of β -carboxyethyl acrylate by epoxy-modifying the copolymer and either adding a functional acrylate monomer, e.g., acryloylmorpholine, to the copolymer after the epoxy modification or copolymerizing the functional monomer with the copolymer before the epoxy modification, is satisfactory in necessary properties, sensitivity, and resolution, and has improved plating resistance; and an alkali development type photocurable glass paste composition which comprises a curable resin, a photopolymerization initiator, a photopolymerizable monomer, a diluting solvent, and a glass frit and is capable of stably forming a highly fine and precise bulkhead pattern on the substrate of a large plasma display panel while keeping the working atmosphere, product yield, and production efficiency satisfactory.		

(57)要約

アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする共重合体の一部酸基にエポキシ基含有不飽和化合物を付加した変性共重合体を使用してなるレジスト皮膜形成性、インキ感度に優れた硬化性樹脂組成物、T_g 50℃以上の特定の共重合体を用いた変性共重合体からなるインキ感度良好、タックフリー性を有する光、熱硬化性樹脂及びその組成物、一部にβ-カルボキシエチルアクリレートを用いた共重合体にアクリロイルモルフォリン等の官能基含有アクリレートモノマーをエポキシ変性後添加又は変性前共重合してなる必要諸特性充足、感度、解像度良で、耐めっき性の向上したレジスト用硬化性樹脂組成物、及び硬化性樹脂、光重合開始剤、光重合性モノマー、希釈溶剤及びガラスフリットを含有してなる、高精細隔壁パターンを大面積プラズマディスプレイパネル用基板上に作業環境保持、歩留、生産性良く、安定形成できるアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

硬化性樹脂組成物、変性共重合体および樹脂組成物、アルカリ現像型光硬化性ガラスペースト

技術分野

本発明は、硬化性樹脂および硬化性樹脂組成物に関し、特に光及び／又は熱硬化性を有する樹脂組成物に関する。具体的には、硬化性樹脂組成物を使用して被膜形成後、露光および希アルカリ水溶液による現像で容易に画像形成可能な感光又は感熱性樹脂組成物を提供することができるので、特にエレクトロニクスに関連するプリント配線板、LSI関係、液晶に付随するカラーフィルター、保護膜、プリズムシート等に好適であり、その他封止剤等のレジストインクのバインダー樹脂として有用である。

また、本発明は、光、熱等で硬化する変性共重合体または樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、 β -カルボキシエチルアクリレート、酸基含有不飽和化合物、(メタ)アクリル酸エステル、官能基含有アクリレートモノマー、及び上記化合物の酸基と反応するエポキシ基含有不飽和化合物を製造原料とする変性共重合体または樹脂組成物に関する。

該変性共重合体または樹脂組成物を使用した被膜は、パターン形成後のアルカリ水溶液処理による現像が可能であり、プリント配線基板、LSI、液晶に付随するカラーフィルター、封止剤等のレジストインクのバインダー樹脂等として利用される。

更にまた、本発明は、プラズマディスプレイパネル(PDP)の隔壁を形成するための、アルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物、及びそれを用いたプラズマディスプレイパネル隔壁の製造方法に関するものである。

背景技術

近年、環境問題、省資源、省エネルギー、作業性向上等の理由により、各分野で溶剤現像から希アルカリ水溶液現像へ移行しており、プリント配線板加工分野においても同様の理由によりレジストインキが溶剤現像タイプから、希アルカリ水溶液現像へ移行している。

一方、プリント配線板では、基盤回路の永久保護被膜としてソルダーレジスト樹脂が広く用いられている。ソルダーレジスト樹脂の被膜は、基盤回路導体の半田付けする部分を除いた全面に形成されるが、その主たる役目はプリント配線板に電子部品を半田付けする際における半田が不必要な部分に付着するのを防止すると共に、回路導体の酸化や腐食を防ぐためのものである。

そのため、ソルダーレジストとしては、硬化前には塗布性、感光性もしくは感熱性、アルカリ水溶性等が必要であり、硬化後の樹脂は密着性、はんだ耐熱性、耐めっき性、電気絶縁性等が必要である。

従来、プリント配線板上にソルダーレジスト皮膜を形成させる際には、熱硬化タイプのレジストインキをスクリーン印刷法により印刷し、転写部を熱硬化もしくは紫外線硬化させていた。しかし、スクリーン印刷法は、印刷時のブリード、にじみ、ダレといった現象が発生し、最近の回路基盤の高密度化に対応しきれなくなっている。この問題を解決すべく、縮小投影露光等の写真法が開発された。該写真法はパターンを形成したフィルムを介して露光した後、現像して目的のパターンを形成する方法である。

このようなフォトソルダーレジストインキの現像の際には従来有機溶剤が用いられていたが、近年環境汚染の問題から希アルカリ水溶液で現像できるタイプへ移行する傾向にある。このようなレジストインキとしては、特公平1-54390号公報等に記載されているように、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物に多塩基酸無水物を付加させて得られる化合物が主成分として用いられる。しかし、この化合物を主成分として得られるソルダーレジスト

インキは耐熱性に優れ、現在でも広く使用されているが、インクの感度が低く、分子量分布が広い為タックが出易い等の点で問題が残されている。

また、特開昭63-11930号及び特開昭63-20564号各公報には、スチレンと無水マレイン酸との共重合体のハーフエステル化合物を用いた組成物が提案されているが、上記化合物はベンゼン環骨格を有しているために、その組成物を用いたインキは、(1)紫外線を吸収し、その結果インクの感度が低くなるとか、(2)電気特性が悪くなるといった欠点を有している。

上記問題点を解決すべく、特開平1-289820号及び特開平6-138659号公報には脂環式エポキシ含有不飽和化合物をポリ(メタ)アクリル樹脂に付加した樹脂組成物の提案がある。しかしながら、上記感度の点から見て未だ充分とは言えない。

さらに上記化合物を用いたインキは、溶媒を除去するための予備乾燥時にタック、すなわち粘着性が残る場合があり、接触露光時にネガフィルムが汚れるのを防止する目的でタックを完全にとるため予備乾燥条件を強化する。一般には、熱によりインキが硬化し露光後の現像性が悪化することから、温度上昇より加熱処理時間の延長が行われる。このため、予備乾燥時間がプリント配線板の製造工程の律速となり、効率的な生産の障害となっている。

上記問題点を解決すべく、特開平1-289820、特開平6-138659号記載の脂環式エポキシ含有不飽和化合物をポリ(メタ)アクリル樹脂に付加した樹脂組成物の提案がある。しかしながら、紫外線等に対する感度の点から見て十分とは言えない。

また、その上無電解金めっき処理等の過酷な処理条件において塗膜の剥がれ(耐めっき性という。)、解像度等が問題として残っている。

プラズマディスプレイパネル(PDP)は、前面・後面二枚のガラス基板とガ

ラス製の隔壁（バリヤーリブ）で仕切られてできた多数のセルの内底面に、蛍光体を塗布し、ガス放電により発光させることにより、前面に映像や情報の表示を行う平面ディスプレイであり、パネル構造、駆動方法によって、DC型とAC型に分類される。

DC型PDPにおいては、各セル空間は、格子状の隔壁により区画され、一方、AC型PDPにおいては、各セル空間は、ガラス基板面に平行に列設されたU字管状の隔壁により区画されるが、いずれにおいても、セル空間の区画は、隔壁によりなされている。

この隔壁は、放電セル間の誤放電やクロストークがなく、良好な表示が行われるように、発光放電を一定の領域内に制限するためのものであり、その高さ、幅、パターンギャップによって、均一な放電空間を保持すると共に、パネル全体の機械的強度を高める機能を有している。

そのため、プラズマディスプレイパネルにおいて、高い発光輝度を得るためには、放電ガス空間はできるだけ広く取り、隔壁はできるだけ薄くする必要がある。すなわち、縦横比（アスペクト比）の大きな、幅が狭く背の高い、十分な強度を有する隔壁を形成する必要がある。

従来、プラズマディスプレイパネルの隔壁は、一般に、ガラスフリットの光硬化性樹脂ペースト等をスクリーン印刷法を用いてパターンニングした後、焼成により有機物を燃焼させて、ガラス隔壁を形成していた。スクリーン印刷法を用いてパターンニングを行う場合、膜厚が厚いために数回に分けて印刷（重ね塗り）する必要がある。重ね塗り中にスクリーンのたるみ、スクジの圧力調整の設定等が非常に困難であり、ずれが生じて隔壁の不良率が増える。また、プラズマディスプレイパネルに要求される大画面化、及びパターンの高精細化に対しては、従来のスクリーン印刷法では、熟練度を要し、また印刷時におけるかすれやしみ、スクリーンの伸縮に起因する位置合わせ精度等の問題があり、隔壁の不良率が増えるという問題があった。

そこで、スクリーン印刷法に代わり得る隔壁形成方法として、フォトリソグラ

フィー法が提案されている（例えば、特開平2-165538号参照）。また、紫外線硬化時におけるハレーションを防止するために、黒色顔料を添加することも提案されている（例えば、特開平6-144871号参照）。

フォトリソグラフィー法は、紫外線硬化型ガラスペースト材料をガラス基板上にコーティングし、露光、現像によって、隔壁パターンを形成するものである。

しかしながら、従来知られているものは、有機溶剤現像型のものであり、光硬化後の未硬化部の除去（即ち、現像）には大量の現像液を使用し、作業環境の悪化や経済的な問題があるため、このような問題のない非有機溶剤現像型の開発が望まれており、アルカリ性水溶液状態で現像可能な紫外線硬化型ガラスペースト材料が提案されている。

アルカリ現像可能な隔壁形成方法として、特開平10-72240号に記載されている方法がある。この方法は、グリシジル（メタ）アクリレートと、酸基含有アクリル樹脂に付加反応させた樹脂を使用している。

しかしながら、実質的には、モノマーの有害性から見て、グリシジルメタクリレートの使用のみ可能であるため、感度及び解像度が低い点が問題となる。

更に、樹脂のガラス転移点 T_g が低いために、露光前のタックを取り除く（指触乾燥状態にすること。）過程に長時間を要したり、最終工程である焼成時にパターンの歪みが生じる問題があった。

ところで、紫外線硬化型樹脂組成物を、作業環境保護の点において、有用な手段であるアルカリ現像タイプにするためには、紫外線硬化性樹脂として、カルボキシル基を有する高分子化合物を用いることが一般的に知られている。

しかしながら、プラズマディスプレイパネルの隔壁形成に用いられるガラスペースト組成物に、カルボキシル基を有する高分子化合物を配合した場合、得られるペーストの粘度安定性が極めて悪く、実用に適さない。

すなわち、ガラスペースト組成物の粘度安定性が悪い場合、縦横比の大きな一定の隔壁パターンを安定して形成することが困難になり、プラズマディスプレイパネルにおいては、その性能上大きな問題になる。

また、組成物のゲル化や流動性の低下により、塗布作業性が悪くなるという問題もある。

従って、本発明の第Ⅰの目的は、レジスト皮膜の形成性がよく、しかもソルダーレジストインキの感度に優れた硬化性樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の第Ⅱの目的は、インク感度に優れ、タックフリー性（耐粘着性）を有する光及び／又は熱硬化性樹脂及びその樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の第Ⅲの目的は、ソルダーレジストに要求される諸特性を満たし、感度が高く、解像度が良好で、耐めっき性の向上したソルダーレジスト用硬化性材料を提供することである。

更にまた、本発明の第Ⅳの目的は、従来のガラスペースト組成物に見られる前記したような問題が無く、フォトリソグラフィ技術により、容易にかつ歩留り良く、大面積、高精細の安定した隔壁パターンを形成できるプラズマディスプレイパネル用の、アルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供することにある。さらに、作業環境の悪化等の問題もなく、フォトリソグラフィ技術により、大面積のプラズマディスプレイパネル用基板上に、高精細の隔壁パターンを歩留り良く、かつ生産性良く、経済的に形成できるプラズマディスプレイパネル隔壁の製造方法を提供することにある。

発明の開示

Ⅰ．本発明者は上記第Ⅰの課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、共重合体の主構成成分として、アクリル酸及び（メタ）アクリル酸エステルに基づくモノマー単位が使用され、その一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させて得られる化合物からなる変性共重合体を用いた硬化性樹脂組成物は、希アルカリ水溶液に可溶な光又は熱硬化性樹脂組成物であり、アクリル酸に基づくモノマー単位を共重合体骨格に入れることにより熱又は光に対する感度を飛躍的に向上させ、同時に耐熱性を向上させることを見い出し本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の第1は、アクリル酸と（メタ）アクリル酸エステルを主モノマー成分とする共重合体の一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させてなる変性共重合体を使用してなる硬化性樹脂組成物を提供する。

又、本発明の第2は、該アクリル酸の一部に代えて、不飽和基と少なくとも1個の酸基を有する、アクリル酸を除く化合物が使用されてなる本発明第1の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、これらの場合、エポキシ基含有不飽和化合物が脂環式エポキシ基含有不飽和化合物である本発明第1又は第2の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第4は、該脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が、特に3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートである本発明第3の硬化性樹脂組成物を提供する。

又、本発明の第5は、上記硬化性樹脂組成物がエポキシ基含有不飽和化合物とともに光重合開始剤、及び希釈モノマー若しくはオリゴマーを含有する本発明第1～第4のいずれかの硬化性樹脂組成物を提供する。

更には本発明の第6は、エポキシ化合物及び／又はエポキシ樹脂を含有する本発明第1～第5のいずれかの硬化性樹脂組成物をも提供し、本発明の第7は、これらに加えて顔料を含む本発明第1～第6のいずれかの硬化性樹脂組成物を提供するものである。

更に本発明の第8及び第9は、これらに加えて、液状レジスト、ドライフィルム、カラーフィルター用顔料レジストの光硬化用成分として又は熱硬化用成分として使用されるこれら本発明第1～第7のいずれかの硬化性樹脂組成物をも提供するものである。

II. 本発明者らは、不飽和基とカルボキシル基の間に結合可能な二価の基を有する化合物（A II）、（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸エステルから得られる特定T_g（ガラス転移温度）を有する共重合体の一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させて得られる変性共重合体からなる硬化性樹脂が本発

明の第Ⅱの課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第10は、不飽和基とカルボキシル基の間に結合可能な二価の基を有する化合物(AⅡ)、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから得られるT_g(ガラス転移温度)が50℃以上の共重合体(BⅡ)の一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物(CⅡ)を付加させて得られる変性共重合体からなる硬化性樹脂を提供する。

本発明の第11は、不飽和基とカルボキシル基の間に結合可能な二価の基を有する化合物(AⅡ)がβ-カルボキシエチル(メタ)アクリレートである本発明第10の硬化性樹脂を提供する。

本発明の第12は、エポキシ基含有不飽和化合物(CⅡ)が3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートである本発明第10又は第11の硬化性樹脂を提供する。

また、本発明の第13は、本発明の第12の硬化性樹脂、及び希釈モノマー又はオリゴマーからなる希アルカリ水溶液に可溶な硬化性樹脂組成物を提供する。

更に、本発明の第14は、本発明第12の硬化性樹脂、光重合開始剤、及び希釈モノマー又はオリゴマーからなる希アルカリ水溶液に可溶な硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第15は、また、前記本発明第13又は第14のそれぞれの硬化性樹脂組成物が、更にエポキシ化合物及び／又はエポキシ樹脂を含む硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第16は、更に顔料を含む本発明第13～第15のいずれかの硬化性樹脂組成物を提供する。

更に本発明の第17は、ノボラック又はビスフェノール系エポキシ樹脂を(メタ)アクリル酸で変性後、酸無水物を付加した樹脂を含む本発明第13～第16のいずれかの硬化性樹脂組成物を提供する。

更にまた、本発明の第18は、液状レジスト、ドライフィルム、液晶ディスプレイ用カラーフィルターもしくはブラックマトリックス用顔料レジスト又はコー

ティング用保護膜の成分として用いられる本発明第13又は第14の硬化性樹脂組成物を提供する。

Ⅲ. 本発明者らは、本発明の第Ⅲの目的を達成するため鋭意検討を行った結果、 β -カルボキシエチルアクリレート、メタクリル酸、及び(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体の一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させて得られる変性共重合体にアセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、テトラヒドロフルフリルアクリレートのような官能基含有アクリレートモノマーを添加した樹脂組成物、あるいは上記共重合体骨格中に該官能基含有アクリレートモノマーを導入してなる共重合体の一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させて得られる変性共重合体を使用することにより、前記問題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第19は、 β -カルボキシエチルアクリレート(aⅢ)、酸基含有不飽和化合物(bⅢ)及び(メタ)アクリル酸エステル(cⅢ)からなる共重合体(PⅢ-2)の一部の酸基に、エポキシ基含有不飽和化合物(dⅢ)のエポキシ基を付加させて得られる変性共重合体(BⅢ)に、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、テトラヒドロフルフリルアクリレートから選ばれる1種以上の官能基含有アクリレートモノマー(eⅢ)を添加してなる樹脂組成物を提供する。

本発明の第20は、 β -カルボキシエチルアクリレート(aⅢ)、酸基含有不飽和化合物(bⅢ)、(メタ)アクリル酸エステル(cⅢ)、及びアセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、テトラヒドロフルフリルアクリレートから選ばれる1種以上の官能基含有アクリレートモノマー(eⅢ)からなる共重合体(PⅢ-1)の一部の酸基に、エポキシ基含有不飽和化合物(dⅢ)のエポキシ基を付加させて得られる変性共重合体を提供する。

本発明の第21は、エポキシ基含有不飽和化合物(dⅢ)が3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートであることを特徴とする、本発明第1

9の樹脂組成物を提供する。

本発明の第22は、エポキシ基含有不飽和化合物(d III)が3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートであることを特徴とする、本発明第20の変性共重合体を提供する。

本発明の第23は、本発明第19の樹脂組成物及び／又は本発明第20の変性共重合体と他のエポキシ化合物(D III)とからなる樹脂組成物を提供する。

本発明の第24は、本発明第19又は23の樹脂組成物又は本発明第20の変性共重合体と、ノボラック系エポキシ樹脂及び／又はビスフェノール系エポキシ樹脂を(メタ)アクリル酸変性した後これに酸無水物を付加させて得られる他の不飽和基及び酸基含有物(E III)とからなる樹脂組成物を提供する。

本発明第IIIにより、ソルダーレジスト用硬化性材料としての感度が高く、解像性が良く、耐めっき性が向上し、且つ指触乾燥性に優れた変性共重合体又は樹脂組成物が提供される。

IV. 本発明者らは、本発明の第IVの目的を達成すべく鋭意研究した結果、ガラスペースト組成物に配合する樹脂として、酸基含有アクリル系樹脂にエポキシ基を有する脂環式不飽和化合物を反応させて得た共重合樹脂を用いることにより、アルカリ性水溶液に可溶性とすると共に、光硬化で画像形成を行うことにより高感度で且つ解像性に優れ、高精度なガラス隔壁を作れることを見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第25は、下記(AIV)、(BIV)、(CIV)、(DIV)および(EIV)を含有することを特徴とするアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。

(AIV) (メタ)アクリル酸エステル(a IV)と、不飽和基を含有し且つ少なくとも1個以上の酸基を有する化合物(b IV)から得られた共重合体(c IV)の一部の酸基に、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(d IV)を触媒存在下に付加させた共重合樹脂、

(B IV) 光重合開始剤、

(C IV) 光重合性モノマー、

(D IV) 希釈溶剤、

(E IV) ガラスフリット

本発明の第 26 は、更にリン酸化合物 (F IV) 及びセラミック粉末 (G IV) を含有することを特徴とする本発明第 25 のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。

本発明の第 27 は、更に黒色顔料 (H IV) を含有することを特徴とする本発明第 25 または 26 のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。

本発明の第 28 は、共重合樹脂 (A IV) が、重量平均分子量 5,000~50,000、酸価 50~150 mg KOH/g を有し、かつその二重結合当量が、400~2,000 であることを特徴とする本発明第 25 のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。

本発明の第 29 は、酸価 100 mg KOH/g 以上の共重合樹脂 (A IV) と、酸価 100 mg KOH/g 以下の共重合樹脂 (A IV) を混合して使用することを特徴とする本発明第 28 のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。

本発明の第 30 は、ガラスフリット (E IV) のガラス転移点が、300~550℃である本発明第 25 のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。

本発明の第 31 は、黒色顔料 (H IV) が、Fe、Cr、Mn、Co の酸化物の 1 種又は 2 種以上を主成分として含む金属酸化物顔料であり、かつ該金属酸化物顔料を、ガラスフリット (E IV) 100 重量部に対して、3~100 重量部の割合で含有する本発明第 27 のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を提供する。

本発明の第 32 は、本発明第 25~31 のいずれかのアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物をプラズマディスプレイパネル用ガラス基板上にコーティ

ングする工程、該コーティング層を活性光線により所定のパターンに応じて選択的に露光する工程、アルカリ性水溶液により現像して上記コーティング層の未露光部を除去する工程、及び現像後の上記コーティング層を焼成する工程を含むことを特徴とするプラズマディスプレイパネル隔壁の製造方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明について詳細に説明する。

I. まず、第Iの本発明について説明する。

本発明に係る硬化性樹脂組成物に使用される変性共重合体は、アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルを主たるモノマーとした共重合体を反応性を有する特定の化合物で変性してなる変性共重合体であるが、その一態様として、上記使用のアクリル酸の一部を、不飽和基を含有し且つ少なくとも1個の酸基を有する化合物であって、アクリル酸を除く化合物で置き換えることができる。従って、いずれの場合も変性して得られた変性共重合体には、アクリル酸が必須的に存在する。

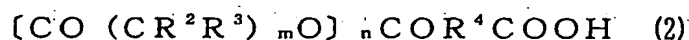
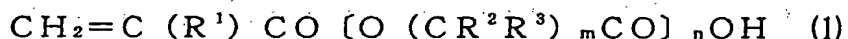
ここにアクリル酸を除く化合物で置換すると説明した理由は、概念的にはアクリル酸を包含することになる化合物で置換しようとする趣旨である以上、同一のアクリル酸を除外する必要があるからである。

一方の主モノマー成分(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル類；これらをラクトン変性したカプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル類；メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)

アクリレート、イソオクチルオキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート類等が挙げられる。

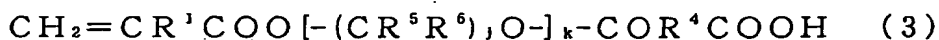
アクリル酸の一部と置換、使用される化合物であって、不飽和基を含有し且つ少なくとも1個の酸基を有する化合物としては、メタクリル酸、ビニルフェノール、不飽和基とカルボン酸の間が鎖延長された変性不飽和モノカルボン酸、例えばβ-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ラクトン変性エステル結合を有する不飽和モノカルボン酸、エーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸、マレイン酸等の2個以上のカルボキシル基を有する不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。これらのカルボン酸等は単独又は混合して使用してもよい。

上記ラクトン変性エステル結合を有する不飽和モノカルボン酸の具体例としては、下記一般式(1)で示される（メタ）アクリル酸のラクトン変性化合物及び一般式(2)で示される、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（ここでは、アルキルがエチルの例である。）の末端水酸基を酸無水物により酸変性させたラクトン変性物を挙げることができる。



（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を、 m 個の R^2 及び R^3 は各々同一または互いに異なってもよく水素原子、メチル基又はエチル基を、 R^4 は炭素数1～10の2価の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基、炭素数1～6の2価の飽和又は不飽和脂環式炭化水素基又はp-キシリレン基、フェニレン基等の2価の芳香族炭化水素基を表し、 m は4～8、 n は1～10の整数をそれぞれ表す。）

又、上記エーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸の具体例としては、下記一般式(3)で示されるエーテル結合を有する末端水酸基の酸無水物による酸変性物を挙げることができる。



(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表し、 j 個の R^5 及び R^6 は、各々同一または異なってもよく水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基を表す。また、 R^4 は、炭素数1～10の2価の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、炭素数1～6の2価の脂環式飽和又は不飽和炭化水素基、又はp-キシリレン基、フェニレン基等の2価の芳香族炭化水素基を表す。 j 及び k は、それぞれ1～10の整数を表す。)

酸無水物としては、マレイン酸等のようにカルボキシル基を、分子中に2個以上含む酸の無水物であってもよい。

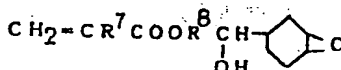
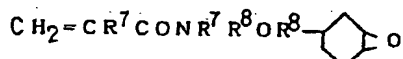
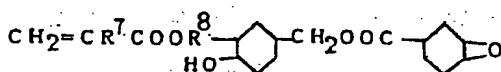
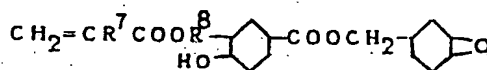
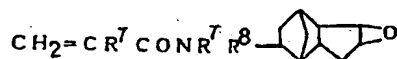
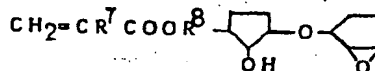
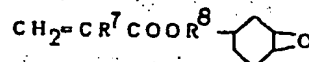
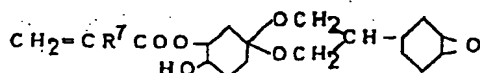
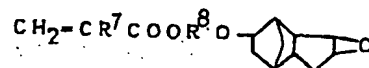
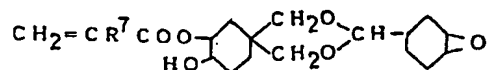
また、上記各種の変性不飽和モノカルボン酸は単独で用いても混合して用いてもよい。

上述のアクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルを主モノマーとする共重合体、又は該アクリル酸の一部を更に他の特定のモノマーで置換してなる共重合体の酸価は、50～700mgKOH/gの範囲にあることが好ましい。

上述のアクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルを主モノマーとする共重合体、又は該アクリル酸の一部を更に他の特定のモノマーで置換してなる共重合体の一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物が付加されてなる変性共重合体について説明する。

上記エポキシ基含有不飽和化合物としては、1分子中にラジカル重合性の不飽和基とエポキシ基を有する化合物が挙げられるが、具体的には不飽和基と脂環式エポキシ基又は脂肪族エポキシ基とを有する化合物とが使用され、それぞれ単独で使用してもよいが、併用することもできる。

エポキシ基含有不飽和化合物の内、前者の具体例としては下記に示した各種一般式(4)で表される化合物を挙げるができる。



(4)

(式中、 R^7 は水素原子又はメチル基を、 R^8 は炭素数 1～6 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を、又 R^9 は炭素数 1～10 の 2 価の炭化水素基をそれぞれ示す)。

なお、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートが特に好適である。

又、後者の具体例としてはグリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

本発明に係る共重合体の一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物が付加される付加量は、変性共重合体に対して 5～50 モル%の範囲にあることが望ましい。

付加量が5モル%未満の場合は、紫外線硬化性が低く、硬化被膜の物性が低下する傾向を有する。逆に50モル%を超えると変性共重合体の保存安定性が低くなり易い。

一方、変性共重合体の酸価は、10～150mg KOH/gの範囲にあることが好ましい。酸価が10mg KOH/g未満の場合には、希アルカリ水溶液で未硬化膜の除去が難しくなる傾向があり、150mg KOH/gを超えると硬化皮膜の耐水性、電気特性が次第に劣り始める傾向を有する。

又、変性共重合体は重量平均分子量が5,000～100,000の範囲にあるものが好ましい。

重量平均分子量が5,000未満であると、(1)タックフリー性能が低下し易い、(2)露光後の塗膜の耐湿性が悪くなり易い傾向にあり、現像時に膜べりが生じ易く、解像度が高いとは言えない。又、重量平均分子量が100,000を超えると、(1)現像性が著しく悪くなる可能性がでる他、(2)貯蔵安定性も低下し始める。

本発明に係る共重合体にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させる際に使用することのできる触媒としては、ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリ n -オクチルアミンなどの3級アミン類；テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩類；テトラメチル尿素などのアルキル尿素類；テトラメチルグアニジンなどのアルキルグアニジン類、ナフテン酸コバルト等に代表される金属化合物類；有機金属錯体類；トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；及びこれらのホスフィン塩類等を挙げることができるが、好ましくはトリフェニルホスフィンに代表される3級のホスフィンが挙げられる。上記触媒は単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。

これらの触媒はエポキシ基含有不飽和化合物に対して0.01～10重量%が好ましく、0.5～3.0重量%がより好ましい。0.01重量%未満の場合は触媒効果が低い場合があり、又10重量%を超えて使用しても効果に差が見られない。

エポキシ基含有不飽和化合物を付加させる際に溶媒を使用することもでき、その際の溶媒としては原料を溶解するものであれば特に制限はなく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ブチレングリコールモノアルキルエーテル類などのアルキレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のポリアルキレングリコールポリアルキルエーテル類；エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類などのモノないしポリアルキレングリコールジアルキルエーテルエステル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；四塩化炭素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等が用いられる。これらの溶媒は単独で、または混合して使用してもよい。

上述の変性共重合体である硬化性樹脂には、他の成分を添加して有用な硬化性樹脂組成物とすることができるが、光重合開始剤、及び希釈モノマー若しくはオリゴマーを添加した硬化性樹脂組成物が特に有用である。

ここに使用される光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、アセトフェノンベンジル、ベンジルジメチルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジメトキシアセトフェノン、ジメトキシフェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ジフェニルジサルファイト等があるが、これらは単独、もしくは混合して使

用することができる。

これら光重合開始剤には、光吸収エネルギーによる重合開始遊離基への転換を強めるための相乗剤、例えば第3級アミンをも含有することができる。もっとも本発明の硬化性樹脂組成物を電子線照射で硬化させる場合には必ずしも重合開始剤の添加を必要としない。

上記希釈モノマー若しくはオリゴマーとしては、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル化合物、スチレンなどのビニル芳香族化合物、アミド系不飽和化合物などで代表されるラジカル重合性二重結合を有するモノマー若しくはこれらのモノマーからなるオリゴマーを挙げることができる。

これらのうちの代表的なアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの具体例としてはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、これらをラクトン変性したカプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート類等の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル類；メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソオクチルオキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400-（メタ）アクリレート等のエーテルグリコール（メタ）アクリレート類；1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の二官能（メタ）アクリル酸エステル類、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の三官能（メタ）アクリル酸エステル類など多官能（メタ）アクリル酸エステル類；等を挙げることができる。

オリゴマーとしては、重合性プレポリマーのポリエステルポリオール（メタ）アクリル酸エステル類、ポリエーテルポリオール（メタ）アクリル酸エステル類、ポリエポキシと（メタ）アクリル酸との付加物、ポリオールにポリイソシアネートを介してヒドロキシ（メタ）アクリレートを導入した樹脂等を例示することができる。

上記の希釈モノマー又はオリゴマーは、変性共重合体100重量部に対して、0.5～300重量部が好ましく、より好ましくは20～100重量部である。希釈モノマー又はオリゴマー量が0.5未満の場合は硬化塗膜の耐水性が著しく劣る等の問題を生じ易い。又、300部を超えると変性共重合体の特徴が次第に低減して行く傾向にある。

本発明に係る変性共重合体を使用してなる硬化性樹脂組成物には、更にエポキシ化合物又はエポキシ樹脂が硬化塗膜の耐水性向上、電気特性の向上等を目的として添加されることがある。

ここに添加されるエポキシ化合物又はエポキシ樹脂としては例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ブタジエンスチレンブロック共重合体等の不飽和基含有エポキシ化樹脂を挙げることができ、それらの市販品としてはダイセル化学（株）製エポリッドPB、ESBS等がある。脂環式エポキシ樹脂としては、例えばダイセル化学（株）製セロキサイド2021、EHPE；三井化学（株）製エポミックVG-3101；油化シェルエポキシ（株）製E-1031S；三菱ガス化学（株）製TETRAD-X、TETRAD-C；日本曹達（株）製EPB-13、EPB-27等があり、共重合型エポキシ樹脂としては例えば、グリシジルメタクリレートとスチレンの共重合体、グリシジルメタクリレートとスチレンとメチルメタクリレートの共重合体である日本油脂（株）製CP-50M、CP-50S、又はグリシジルメタクリレートとシクロヘキシルマレイミド等の共重合体等がある。

その他、特殊な構造を有するエポキシ樹脂等を挙げることができ、ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばフェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノー

ル、アルキルフェノール等のフェノール類とホルムアルデヒドとを酸性触媒下で反応させて得られるノボラック類のフェノール性水酸基にエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンを反応して得られるエポキシノボラック類等を挙げることができ、それらの市販品としては、日本化薬（株）製EOCN-103、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1027、EPPN-201、BREN-S；ダウ・ケミカル社製DEN-431、DEN-439；大日本インキ化学工業（株）製N-73、VH-4150等がある。ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS及びテトラブロムビスフェノールA等のビスフェノール類とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるビスフェノール型エポキシ樹脂や、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルと前記ビスフェノール類の縮合物とエピクロルヒドリンとを反応させ得られるもの等があり、それらの市販品としては、油化シェル（株）製エピコート1004、エピコート1002；ダウケミカル社製DER-330、DER-337等を挙げることができ、またトリスフェノールメタン、トリスクレゾールメタン等とエピクロルヒドリン及び／又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるトリスフェノールメタン型エポキシ樹脂等を挙げることができ、それらの市販品としては日本化薬（株）製EPPN-501、EPPN-502等の他、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、ビスフェニルジグリシジルエーテル等も使用することができる。

これらのエポキシ化合物又は樹脂は単独で用いても、又混合して用いてもよい。これらエポキシ化合物等は、本発明に係る変性共重合体に対して好ましくは0.5～100重量部加えられる。エポキシ化合物の量が0.5重量部未満では硬化塗膜物性が不十分であり、100重量部を超えると変性共重合体の特徴が低減することがある。

本発明に係る変性共重合体が使用された硬化性樹脂組成物は、必要に応じて顔料を加えることができる。

顔料としては例えばフタロシアニングリーンのようなものを使用することがで

きる。なお、顔料の添加量は変性共重合体 100 重量部に対して 0.01～50 重量部が好ましい。

上記組成物には、その他更に必要に応じて熱重合禁止剤、界面活性剤、光吸収剤、チキソ性付与剤、染料などの添加剤を含有させることができる。更に熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂なども配合することができる。

本発明に係る変性共重合体が使用された硬化性樹脂組成物は、基材上に薄膜として被着させることにより、硬化させることができる。ここに薄膜を形成する方法としては、スプレー塗装、ブラシ掛け塗装、ロール塗装、カーテン塗装、電着塗装、静電塗装などが用いられる。又、硬化は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、空気雰囲気下においても硬化させることもできる。

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一般用インキ、プラスチック塗料、紙印刷材、フィルムコーティング材、家具塗装材などの種々のコーティング分野、FRP、ライニング、更にはエレクトロニクス分野における絶縁ワニス、絶縁シート、積層板、プリント基盤、レジストインキ、カラーフィルター用顔料レジストインキ、半導体封止剤等、多くの産業分野への応用が可能である。

次に、第Ⅱの本発明を詳細に説明する。

変性共重合体は、不飽和基とカルボキシル基の間に結合可能な二価の基を有する化合物(AⅡ)、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから得られるT_gが50℃以上の共重合体(BⅡ)の一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物(CⅡ)を付加させて得られ、硬化性樹脂を構成する。

本発明においては、不飽和基とカルボキシル基の間に結合可能な二価の基を有する単量体の単位を変性共重合体骨格に入れることにより、光及び/又は熱に対する感度を向上させ、タックフリー性を同時に付与したものである。

不飽和基とカルボキシル基の間に結合可能な二価の基を有する化合物(AⅡ)としては、例えばβ-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリ

ロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ラクトン変性エステル結合を有する不飽和モノカルボン酸、エーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸のような化合物が挙げられる。

ラクトン変性エステル結合を有する不飽和モノカルボン酸、エーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸として具体的には、第 I の本発明において示した化合物類が挙げられる。

(メタ) アクリル酸と混合して樹脂 T g を 50℃ 以上に保ち、且つ感度の向上に必要である不飽和基とカルボキシル基の間に結合可能な二価の基を有する化合物 (A II) の導入量を多くすることが出来る点で、 β -カルボキシエチル (メタ) アクリレートが好ましい。

本発明で用いる (メタ) アクリル酸及び (メタ) アクリル酸エステルとは、メタクリル酸及びアクリル酸並びにそれらのエステルを含む総称である。

本発明で用いる (メタ) アクリル酸エステルとしては、第 I の本発明において一方の主モノマー成分として例示したもの及びアダマンチル (メタ) アクリレート、ノルボニル (メタ) アクリレートなどの脂環族アルキル (メタ) アクリル酸エステル類、ヒドロキシアダマンチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシノルボニル (メタ) アクリレートなどの末端水酸基を有する脂環族 (メタ) アクリル酸エステル類等が挙げられる。

また、必要に応じて、ビニルフェノール類等の他のモノマーが挙げられる。または、マレイン酸等のカルボキシル基を分子中に 2 個以上含む化合物を共重合させてもよい。また、これらは単独で用いても混合して用いてもよい。

不飽和基とカルボキシル基の間に結合可能な二価の基を有する化合物 (A II)、(メタ) アクリル酸及び (メタ) アクリル酸エステルから通常のアクリル酸系共重合体を得る重合条件の下で反応させて得られる共重合体 (B II) の一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物 (C II) を付加させて変性共重合体を得られる。

エポキシ基含有不飽和化合物 (C II) としては、1 分子中に 1 個のラジカル重合性の不飽和基と脂環式エポキシ基とを有する化合物である。具体的には、例え

ば第 I の本発明において例示した各種一般式 (4) の脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が挙げられる。これらの中、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。

また、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等の脂肪族含有不飽和化合物が挙げられる。これらのエポキシ基含有不飽和化合物は単独で用いても2種以上併用してもよい。

共重合体 (B II) を構成する不飽和基とカルボキシル基の間に結合可能な二価の基を有する化合物 (A II)、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルの割合は、0.1~80/10~89/10~89.9重量%、更には1~80/10~80/10~80重量%の範囲が好ましい。共重合体 (B II) は、 T_g (転移温度) が50℃以上、好ましくは50~200℃であり、共重合体 (B II) の段階で T_g が50℃未満であると変性共重合体 (硬化性樹脂) としてタックフリー性が低下するなどの点で好ましくない。

エポキシ基含有不飽和化合物 (C II) の付加量は、変性共重合体のカルボキシル基に対して5~99当量、更には30~90当量の範囲にあることが好ましい。付加量が5当量未満であると紫外線硬化性が悪く、硬化被膜の物性が低下する。99当量を超えると樹脂の保存安定性が悪くなる。

共重合体 (B II) にエポキシ基含有不飽和化合物 (C II) を付加させる際に使用する触媒、その使用量及び付加反応時に用いる溶媒は、第 I の本発明において例示した共重合体にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させる際に使用する触媒、その使用量及び溶媒と同じである。エポキシ基含有不飽和化合物 (C II) を付加させる条件としては特別なものではなく、50~120℃で4~50時間反応させればよい。

このようにして得られた変性共重合体は酸価が、10~150mg KOH/g、更には30~130mg KOH/gの範囲にあることが好ましい。この酸価が10mg KOH/g 未満の場合には希アルカリ水溶液での未硬化膜の除去が難しく、150mg KOH/g を越えると硬化皮膜の耐水性、電気特性の劣化の可能性が

でできる。また、変性共重合体は重量平均分子量が5,000~150,000、更には5,000~100,000の範囲にあるものが好ましい。重量平均分子量が5,000以下であると(1)タックフリー性能が劣ることがあり、(2)露光後の塗膜の耐湿性が悪く現像時に膜べりが生じ、解像度が大きく劣ることがある。また、重量平均分子量が150,000以上であると、(1)現像性が著しく悪くなることがあり、(2)貯蔵安定性が劣ることがある。本発明の硬化性樹脂はこの変性共重合体からなっている。

該硬化性樹脂、及び希釈モノマー又はオリゴマーから希アルカリ水溶液に可溶な硬化性樹脂組成物を得ることができる。この樹脂組成物は熱硬化性又は電子線硬化性を有する。また、該硬化性樹脂と光重合開始剤、及び希釈モノマー又はオリゴマーから希アルカリ水溶液に可溶な硬化性樹脂組成物を得ることができ、該組成物は光硬化性を有する。これらの硬化性樹脂組成物は、更にエポキシ化合物及び／又はエポキシ樹脂、ノボラック又はビスフェノール系エポキシ樹脂を(メタ)アクリル酸で酸変性後、酸無水物を付加した樹脂、及び／又は顔料を含んでもよい。

添加されるエポキシ化合物としては、第Iの本発明において硬化塗膜の耐水性向上、電気特性向上のために添加されることがあるエポキシ化合物又はエポキシ樹脂が挙げられる。これらのエポキシ樹脂の中で、ノボラック又はビスフェノール系エポキシ樹脂を(メタ)アクリル酸で変性後、酸無水物を付加した樹脂(酸変性エポキシ樹脂)は硬化性樹脂と併用することもできる。

これらのエポキシ樹脂、及び酸変性エポキシ樹脂は単独で用いても、混合して用いてもよい。これらエポキシ化合物は必要な量、例えば、変性共重合体100重量部に対して好ましくは0~100重量部、更には0~80重量部加えられる。エポキシ化合物の量が100部より多いと硬化性樹脂の特徴が低減する。

本発明の硬化性樹脂組成物で用いる光重合開始剤としては、第Iの本発明において例示された光重合開始剤が挙げられる。これら光開始剤は、光吸収エネルギーの重合開始遊離基への転換を強めるための相乗剤、例えば第3級アミンを含有

することができる。

光重合開始剤の使用量は、硬化性樹脂 100 重量部に対して 0.1～50 重量部、更には 1～20 重量部が好ましい。本発明の硬化性樹脂組成物を電子線照射で硬化させる場合には必ずしも光重合開始剤の添加を必要としない。

希釈モノマーもしくはオリゴマーとしては、第 I の本発明において例示された希釈モノマーもしくはオリゴマーが挙げられる。

上記の希釈モノマーおよびオリゴマーは、変性共重合体（硬化性樹脂）使用量 100 重量部に対して必要な量、例えば好ましくは 1～300 重量部、更に好ましくは 1～100 重量部の範囲で配合できる。希釈モノマーおよびオリゴマー量が 300 部より多いと硬化性樹脂組成物の特徴が低減する。

その他添加剤として必要に応じて熱重合禁止剤、界面活性剤、光吸収剤、チキソ性付与剤、染料などを含有し得る。さらには熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂なども配合することができる。本発明の硬化性樹脂及び硬化性樹脂組成物は、基材上に薄膜として被着させることにより硬化させることができる。薄膜を形成する方法としては、スプレー、ブラシ掛け、ロール塗装、カーテン塗装、電着塗装、静電塗装などが用いられる。硬化は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、空気雰囲気下においても硬化させることができる。

尚、光硬化させる場合の光としては紫外線、電子線などが挙げられる。

本発明による硬化性樹脂および硬化性樹脂組成物はインキ、プラスチック塗料、紙印刷、フィルムコーティング、家具塗装などの種々のコーティング分野、FRP、ライニング、さらにはエレクトロニクス分野における絶縁ワニス、絶縁シート、積層板、プリント基盤、液状レジスト、ドライフィルム、レジストインキ、液晶ディスプレイ用カラーフィルターもしくはブラックマトリックス用顔料レジスト、又はコーティング用保護膜の成分、半導体封止剤など多くの産業分野への応用が可能である。

次に、第Ⅲの本発明を詳細に説明する。

本発明の樹脂組成物は、 β -カルボキシエチルアクリレート (a III)、酸基含有不飽和化合物 (b III) 及び(メタ)アクリル酸エステル (c III) からなる共重合体 (P III-2) の一部の酸基に、エポキシ基含有不飽和化合物 (d III) のエポキシ基を付加させて得られる変性共重合体 (B III) に、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、テトラヒドロフルフリルアクリレートから選ばれる1種以上の官能基含有アクリレートモノマー (e III) を添加してなるものであり、樹脂組成物 (I) と称する。

また、本発明の変性共重合体 (A III) は、 β -カルボキシエチルアクリレート (a III)、酸基含有不飽和化合物 (b III)、(メタ)アクリル酸エステル (c III)、及びアセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、テトラヒドロフルフリルアクリレートから選ばれる1種以上の官能基含有アクリレートモノマー (e III) からなる共重合体 (P III-1) の一部の酸基に、エポキシ基含有不飽和化合物 (d III) のエポキシ基を付加させて得られるものであり、変性共重合体 (A III) と称する。

初めに、第IIIの本発明において使用する原料について説明する。

(a III) β -カルボキシエチルアクリレート

β -カルボキシエチルアクリレート (a III) は、下記構造を有する化合物であり、以下、 β CEAと略す。



β CEAは、共重合する二重結合とカルボキシル基が離れているので、 β CEAのカルボキシル基と反応した部分のエポキシ基含有不飽和化合物 (d III) の不飽和基はポリマー主鎖の立体障害を受けにくいので、紫外線により硬化し易くなり、即ち感度が良好になる。

(b III) 酸基含有不飽和化合物

酸基含有不飽和化合物 (b III) は、不飽和基を含有し且つ1個以上の酸基を有する化合物であり、アクリル酸、メタクリル酸 (前二者を(メタ)アクリル酸と表す。)、ビニルフェノール類、マレイン酸、フマル酸等が挙げられ、特にメタ

クリル酸が好ましい。これらは単独で用いても混合して用いてもよい。

(c III) (メタ)アクリル酸エステル

(メタ)アクリル酸エステル (c III) としては、(メタ)アクリル酸骨格と脂肪族炭化水素基骨格を有するものであり、具体的には、第IIの本発明において例示したものが挙げられる。

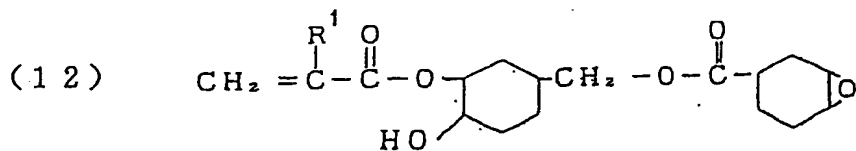
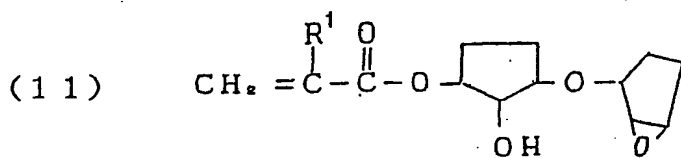
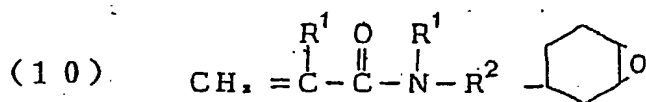
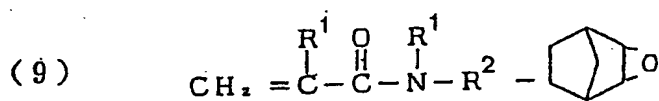
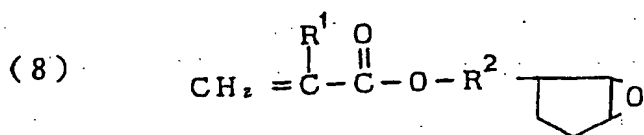
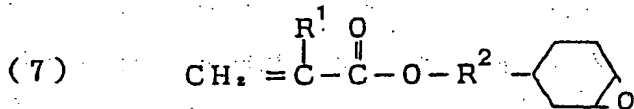
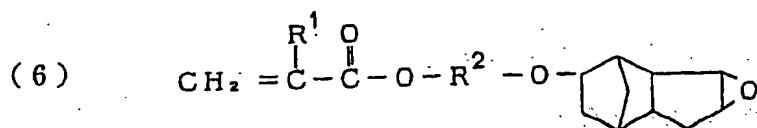
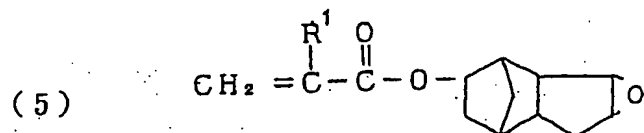
これらの中でもメチルメタクリレートが好ましい。

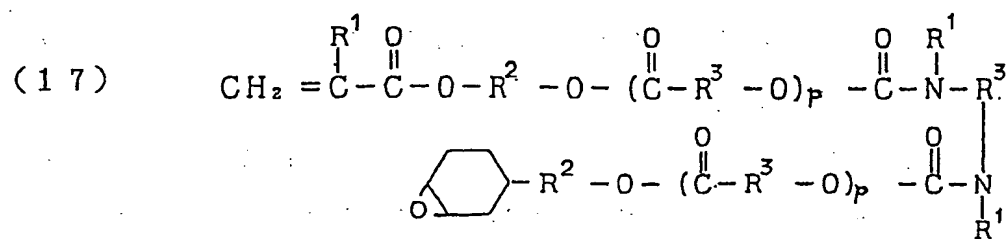
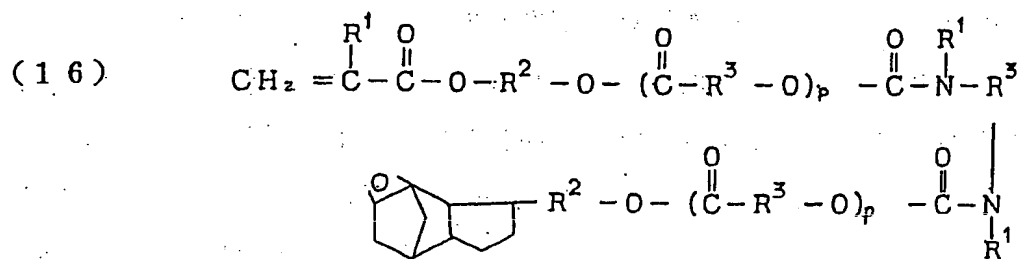
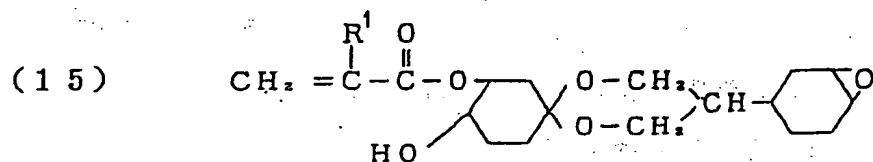
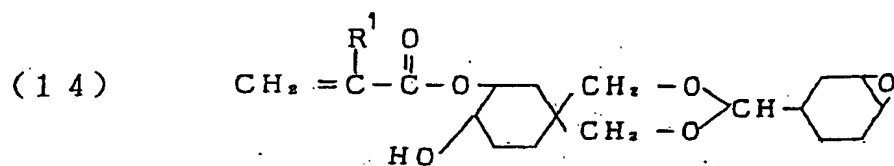
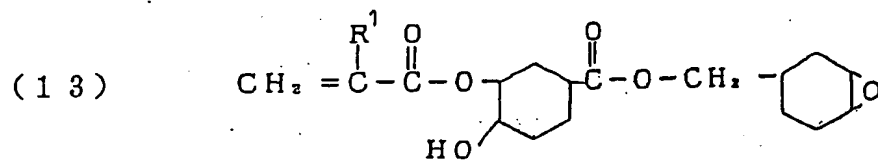
(d III) エポキシ基含有不飽和化合物

エポキシ基含有不飽和化合物 (d III) は、1分子中に1個のラジカル重合性の不飽和基と脂環式エポキシ基とを有する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物 (d III-1) または脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物 (d III-2) であり、これらは二種以上を混合使用してもよい。

脂環式エポキシ基含有不飽和化合物 (d III-1) としては、下記一般式 (5) ~ (17) で表される化合物が例示される。

(以下、この頁は余白である。)





なお、一般式(5)～(17)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を、 R^2 は炭素数1～10の2価の脂肪族飽和炭化水素基を、 R^3 は炭素数1～10の2価の脂肪族飽和炭化水素基を、 p は0又は1～10の整数をそれぞれ表す。

脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物(dⅢ-2)としては、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が例示される。

(eⅢ) 官能基含有アクリレートモノマー

官能基含有アクリレートモノマー(eⅢ)は、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン又はテトラヒドロフルフリルアクリレートであり、これらは二種以上を混合使用してもよい。

官能基含有アクリレートモノマー(eⅢ)は、耐めつき性、感度、指触乾燥(タックフリーともいう。)性等の改善に有効である。

(PⅢ-1) 及び (PⅢ-2) 共重合体

共重合体(PⅢ-1)は、 β CEA(aⅢ)、酸基含有不飽和化合物(bⅢ)、(メタ)アクリル酸エステル(cⅢ)、及び官能基含有アクリレートモノマー(eⅢ)の二重結合をラジカル重合開始剤などを使用して共重合させて得られる。

共重合体(PⅢ-1)の組成比は、 β CEA(aⅢ)が0.6～50モル%、好ましくは5～40モル%；酸基含有不飽和化合物(bⅢ)が20～60モル%、好ましくは30～60モル%；(メタ)アクリル酸エステル(cⅢ)が80～30モル%、好ましくは50～30モル%(但し、(aⅢ)、(bⅢ)及び(cⅢ)の合計は100モル%である。)；官能基含有アクリレートモノマー(eⅢ)が、(aⅢ)、(bⅢ)及び(cⅢ)の合計100重量部に対して1～50重量部、好ましくは1～20重量部である。

共重合体(PⅢ-2)は、 β CEA(aⅢ)、酸基含有不飽和化合物(bⅢ)、及び(メタ)アクリル酸エステル(cⅢ)の二重結合をラジカル重合開始剤などを使用して共重合させて得られる。

共重合体(PⅢ-2)の組成比は、 β CEA(aⅢ)が2～50モル%、好ま

しくは5～40モル%；酸基含有不飽和化合物（bⅢ）が60～20モル%、好ましくは60～30モル%；（メタ）アクリル酸エステル（cⅢ）が80～30モル%、好ましくは50～30モル%（但し、（aⅢ）、（bⅢ）及び（cⅢ）の合計は100モル%である。）である。

共重合体（PⅢ-1）及び（PⅢ-2）において、βCEA（aⅢ）の比率が2モル%より少なすぎると感度が不十分となり、50モル%より多すぎると指触乾燥性が悪くなる。

βCEA（aⅢ）と酸基含有不飽和化合物（bⅢ）のモル比率は、任意に変えることができるが、好ましくは1/99～70/30、さらに好ましくは5/95～20/80の範囲である。βCEA（aⅢ）のモル比率が1より小さすぎると感度が大幅に低下し、また、モル比率が50より多すぎると指触乾燥性が低下する。

共重合体（PⅢ-1）において、官能基含有アクリレートモノマー（eⅢ）の比率が1重量部より少なすぎると耐めつき性が不十分となり、50重量部より多すぎても耐めつき性の向上は見られず、指触乾燥性が悪くなる。

また、後述する共重合体（PⅢ-2）から得られる変性共重合体（BⅢ）に、官能基含有アクリレートモノマー（eⅢ）を添加してなる樹脂組成物の場合には、官能基含有アクリレートモノマー（eⅢ）が、（aⅢ）、（bⅢ）及び（cⅢ）の合計100重量部に対して1～50重量部、好ましくは1～20重量部である。官能基含有アクリレートモノマー（eⅢ）の比率が1重量部より少なすぎると耐めつき性が不十分となり、50重量部より多すぎても耐めつき性の向上は見られず、指触乾燥性が悪くなる。

（AⅢ）及び（BⅢ）変性共重合体

次に、上記共重合体（PⅢ-1）又は（PⅢ-2）から、それぞれ変性共重合体（AⅢ）又は（BⅢ）を合成する方法について説明する。

共重合体（PⅢ-1）又は（PⅢ-2）の酸基の一部に、エポキシ基含有不飽和化合物（dⅢ）のエポキシ基を付加させるには、共重合体（PⅢ-1）又は

(P III-2) を溶媒に溶解して、触媒の存在下に開環付加反応させる。

エポキシ基含有不飽和化合物 (d III) の付加量は、得られた変性共重合体 (A III) 又は (B III) のモル組成比の 5 ~ 50 モル% の範囲 (すなわち、(d III) / ((a III) + (b III) + (c III) + (d III) + (e III)) × 100 % が 5 ~ 50 モル% の範囲。) にあることが望ましい。付加量が 5 % より少なすぎると硬化性が悪くなり、硬化被膜の物性が低下する。50 % より多すぎると本発明の変性共重合体又は樹脂組成物の保存安定性が悪くなる。

このようにして得られた変性共重合体 (A III) 又は (B III) の酸価及び重量平均分子量は、第 I の本発明の変性共重合体のそれらの範囲にあることが同様の理由で好ましい。

共重合体 (P III-1) 又は (P III-2) を溶解させる溶媒としては、共重合体 (P III-1) 又は (P III-2) 溶解するものであれば特に制限はなく、例えば、第 I の本発明においてエポキシ基含有不飽和化合物を付加させる際に用いる溶媒として例示したものが挙げられ、好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。これらの溶媒は単独で、または混合して使用してもよい。

共重合体 (P III-1) 又は (P III-2) のカルボキシル基とエポキシ基含有不飽和化合物 (d III) のエポキシ基を開環付加反応させるための触媒及びその使用量は、第 I の本発明においてエポキシ基含有不飽和化合物を付加させる際に用いる触媒と同じである。

変性共重合体 (A III) は、そのまま、レジスト用の樹脂として使用され、変性共重合体 (B III) は官能基含有アクリレートモノマー (e III) を添加してレジスト用の樹脂組成物 (I) として使用される。

変性共重合体 (A III) と樹脂組成物 (I) は混合使用することができる。

(D III) 他のエポキシ化合物

変性共重合体 (A III) 及び／又は樹脂組成物 (I) には、他のエポキシ化合物 (D III) を添加することができる。他のエポキシ化合物 (D III) の具体例として

は、第 I の本発明の硬化性樹脂組成物に硬化塗膜の耐水性向上、電気特性の向上等を目的として添加されることがあるエポキシ化合物又はエポキシ樹脂が挙げられる。

他のエポキシ化合物 (D III) の添加量は、変性共重合体 (A III) 及び／又は樹脂組成物 (I) 100 重量部に対して 0～100 重量部加えられる。他のエポキシ化合物 (D III) の添加量が 100 重量部より多すぎるとアルカリ現像タイプの場合は、現像液での未露光部分の溶解性が低下し、現像残りが発生し易くなり、実用上使用することが難しくなる。

(E III) 他の不飽和基及び酸基含有物

変性共重合体 (A III) 及び／又は樹脂組成物 (I) には、また、上記他のエポキシ化合物 (D III) を (メタ)アクリル酸により変性後、酸無水物を付加した不飽和基と酸基を有する化合物又は樹脂 (両者を他の不飽和基及び酸基含有物 (E III) という。) を添加することができる。

他の不飽和基及び酸基含有物 (E III) は他のエポキシ化合物 (D III) と併用することもできる。

他の不飽和基及び酸基含有物 (E III) としては、ノボラック系エポキシ樹脂及び／又はビスフェノール系エポキシ樹脂を、(メタ)アクリル酸変性した後、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、無水マレインのような酸無水物を付加させた樹脂が好ましい。

他の不飽和基及び酸基含有物 (E III) の添加量は、変性共重合体 (A III) 及び／又は樹脂組成物 (I) 100 重量部に対して 0～1,000 重量部加えられる。他の不飽和基及び酸基含有物 (E III) の添加量が 1,000 重量部より多いと指触乾燥性が問題となる。

(II) 感光性又は感熱性樹脂組成物

変性共重合体 (A III) 及び／又は樹脂組成物 (I) を使用して感光性樹脂組成物又は感熱性樹脂組成物 (以下、両者を感光性又は感熱性樹脂組成物 (II) という。) を得るには、変性共重合体 (A III) 及び／又は樹脂組成物 (I) に、通常、光重

合開始剤 (F III)、又は熱重合開始剤 (F' III)、及び希釈剤 (G III)、必要に応じてその他添加剤 (H III) 等が添加される。

なお、本発明の変性共重合体 (A III) 及び／又は樹脂組成物 (I) を電子線照射で硬化させる場合には、必ずしも光重合開始剤 (F III) や熱重合開始剤 (F' III) の添加を必要としない。

(F III) 光重合開始剤

光重合開始剤 (F III) は、感光性樹脂組成物を紫外線、電子線等により、パターンに応じて迅速に硬化させるために添加される。

光重合開始剤 (F III) の具体例としては、第 I の本発明において例示されたものが挙げられる。

光重合開始剤 (F III) の添加量は、変性共重合体 (A III) 及び／又は樹脂組成物 (I) 100 重量部に対して 0.05～30 重量部の範囲が適当である。

光重合開始剤 (F III) には、光吸収エネルギーの重合開始遊離基への転換を強めるための相乗剤、例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノールなどの第3級アミン；トリフェニルホスフィンなどのトリアルキル又はアリールホスフィン類； β -チオグリコールなどのチオールも合わせて添加してもよい。

(F' III) 熱重合開始剤

熱重合開始剤 (F' III) は感熱性樹脂組成物を熱により硬化させるために添加される。

熱重合開始剤 (F' III) としては、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ系開始剤、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート等のパーオキサイド系開始剤等が挙げられる。

熱重合開始剤 (F' III) の添加量は、変性共重合体 (A III) 又は樹脂組成物 (I) 100 重量部に対して 0.05～30 重量部の範囲が適当である。

(G III) 希釈剤

希釈剤 (G III) は、変性共重合体 (A III) 及び／又は樹脂組成物 (I) を希釈

して塗布しやすい粘度にしたり、重合性を増強したりするものである。

希釈剤（GⅢ）としては、希釈剤モノマー（GⅢ-1）、希釈剤オリゴマー（GⅢ-2）、有機溶剤、及びこれらの混合物が用いられる。

希釈剤モノマー（GⅢ-1）としては、（メタ）アクリル酸エステル、スチレンなどのビニル芳香族化合物、アミド系不飽和化合物などのラジカル重合性の二重結合を有する化合物である。上記（メタ）アクリル酸エステルとしては、第Ⅰの本発明において希釈モノマーとして例示されたものが挙げられる。

希釈剤オリゴマー（GⅢ-2）としては、例えば、第Ⅰの本発明において希釈オリゴマーとして例示されたものが挙げられる。

有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルピトール、ブチルカルピトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよび上記グリコールエーテル類のエステル化物などのエステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤などが挙げられる。

このような希釈剤（GⅢ）は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

希釈剤（GⅢ）の添加量は、変性共重合体（AⅢ）及び／又は樹脂組成物（Ⅰ）100重量部に対して、例えば0～300重量部、好ましくは0～100重量部の範囲で配合できる。希釈剤（GⅢ）の添加量が300部より多いと変性共重合体（AⅢ）及び／又は樹脂組成物（Ⅰ）のタックフリーの特徴が低減する。

（HⅢ）その他添加剤

必要に応じて添加されるその他添加剤(HⅢ)としたは、潜在性硬化密着付与剤、無機充填剤、熱重合禁止剤、界面活性剤、光吸収剤、チキソ性付与剤、染料および顔料等の着色剤、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等を配合することができる。

潜在性硬化密着付与剤としては、メラミン、エチルジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-トリル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジンおよびそれらの誘導体などのS-トリアジン化合物；グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、3, 9-ビス〔2-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 5-トリアザフェニル)エチル〕2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカンなどのグアナミン類；四国化成工業(株) 2HZ、2E4HZ、C11Z、C17Z、2PZ、1B2HZ、2HZ-CN、2E4HZ-CN、C11Z-CN、2PZ-CN、2P11Z-CN、2HZ-CNS、2E4HZ-CNS、2PZ-CNS、2HZ-AZINE、2E4HZ-AZINE、C11Z-AZINE、2MA-OK、2P4MHZ、2PHZ、2P4BHZなどのイミダゾール及びその誘導体；ジアミノジフフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、シクロヘキシルアミン、m-キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、多塩基ヒドラジドなどのポリアミン類、これ等の有機酸塩および／またはエポキシアダクト；三フッ化ホウ素のアミン錯体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルオクチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N-メチルピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサメトキシメチルメラミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノフェノール)、N-シクロヘキシルジメチルアミン、テトラメチルグアニジン、m-アミノフェノールなどの三級アミン類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィンなどの有機ホスフィン類；トリn-ブチル(2, 5-ジヒドロキシフェニ

ル) ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライドなどのホスホニウム塩類；ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩類；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、チバ・スペシャルティ・ケミカル（株）製イルガキュア261などの光カチオン重合触媒；スチレン-マレイン酸樹脂、シランカップリング剤などが挙げられ、特に接着性、密着性、耐めっき性の向上の点からはS-トリアジン化合物が好適に用いられる。

このような潜在性硬化密着付与剤は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができ、その使用量は、前記変性共重合体（AⅢ）及び／又は樹脂組成物（I）100重量部に対して、0.05～15重量部とすることが好ましい。

密着性、硬度などの特性を向上させる目的で必要に応じて添加される無機充填剤としては、硫酸バリウムやチタン酸バリウム、酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母などが挙げられる。その配合量は、感光性又は感熱性樹脂組成物（II）中に0～60重量%、好ましくは5～40重量%である。

熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知の熱重合禁止剤が挙げられる。

着色剤としては、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどが挙げられる。

増粘剤としては、オルベン、ベントン、モンモリロナイトなどが挙げられる。

さらに、シリコーン系、フッ素系、流動パラフィンなどの鉱物油系、アクリル共重合系などの消泡剤、レベリング剤、酸化防止剤のような公知の添加剤類を配合することができる。

熱硬化性樹脂としては、ジアリルフタレートプレポリマーまたはジアリルイソフタレートプレポリマー等が挙げられ、有機フィラーとして使用される。これらの添加により耐薬品性の向上が可能となる。この有機フィラーの添加量は、前記変性共重合体（AⅢ）及び／又は樹脂組成物（I）100重量部に対して30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。該プレポリマーとしては、ダイソー（株）製ダイソー・ダップ、ダイソー・イソダップなどが挙げられ、平均分子量2,000～30,000のものが好適に用いられる。中でも平均分子量が5,000～20,000のジアリルイソフタレートプレポリマーが好ましい。

熱可塑性樹脂としては、硬化塗膜の耐衝撃性を増進する目的で、アクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類や、多価アルコール類と飽和あるいは不飽和多塩基酸化合物から合成されるポリエステル樹脂類などの公知のバインダー樹脂、および多価アルコール類と飽和あるいは不飽和多塩基酸化合物とグリシジル（メタ）アクリレートから合成されるポリエステル（メタ）アクリレート類や、多価アルコール類とジイソシアネート類と水酸基含有（メタ）アクリレート類から合成されるウレタン（メタ）アクリレート類などの公知の感光性オリゴマーをソルダーレジストマスクとしての静特性に影響を及ぼさない範囲で配合することができる。

但し、上記成分のうち、アクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類やポリエステル樹脂類などのバインダー材料に関しては、感光基を含有しない共重合体類や公知のバインダー樹脂の使用量が多いと現像性や感度が悪くなる等の問題を生じるため、使用量は変性共重合体（AⅢ）及び／又は樹脂組成物（I）100重量部に対して、10重量%以下（樹脂組成物（II）全体の5重量%以下）とすることが好ましい。

上記樹脂組成物（II）を基板上にフォトレジストのような薄膜を形成する方法としては、スプレー、ブラシ掛け、ロール塗装、カーテン塗装、電着塗装、静電塗装などの既存の方法が用いられる。

薄膜を所望の厚さに塗布された基板は、50～80℃で15～60分間予備乾

燥された後、フォトマスクを介して選択的に紫外線、X線、電子線等の活性エネルギー線によりフォトマスクに応じて選択露光され、露光部の樹脂が重合され、未露光部分の樹脂は希アルカリ現像液により溶出、除去されて、レジストパターンが形成される。その後、紫外線や、100～200℃の熱、又は遠赤外線を加えて二次硬化され、所望のレジストパターンを有するプリント配線板が得られる。

硬化は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましいが、空気雰囲気下においても硬化させることができる。

現像液としては、アルカリ水溶液、有機溶剤が挙げられるが、好ましくはアルカリ水溶液である。

アルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液、およびそれらの界面活性剤水溶液等が挙げられる。

希アルカリ水溶液としては、例えば、0.5～5重量%の炭酸ナトリウム水溶液が一般的に使用される。

なお、有機溶剤の具体例としては、シクロヘキサノン、キシレン、テトラメチルベンゼン、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、セロソルブアセテート、プロパノール、プロピレングリコール、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、変性トリクロロエタンなどが挙げられる。

本発明による変性共重合体(AⅢ)及び／又は樹脂組成物(I)は、インキ、プラスチック塗料、紙印刷、フィルムコーティング、家具塗装などの種々のコーティング分野、FRP、ライニング、さらにはエレクトロニクス分野における絶縁ワニス、絶縁シート、積層板、プリント基盤、レジストインキ、液状レジスト、ドライフィルム、液晶ディスプレイ用に使用されるカラーフィルター、ブラックマトリックス等顔料レジスト、コーティング保護膜用添加物、カラーフィルター用顔料レジストインキ、半導体封止剤など、多くの産業分野への応用が可能である。

次に第IVの本発明について説明する。

本発明の組成物は、下記の成分及び組成比により構成される。

(BIV)、(CIV)の組成比は共重合樹脂(AIV)100重量部に対する重量部、(FIV)、(GIV)、(HIV)の組成比はガラスフリット(EIV)100重量部に対する重量部である。

(AIV)、(BIV)、(CIV)の和に対し、上記成分(EIV)、(FIV)、(GIV)、(HIV)の和が0.1～50倍、好ましくは0.5～10倍の比率で配合する。

(AIV)(メタ)アクリル酸エステル(aIV)と、不飽和基を含有し少なくとも1個以上の酸基を有する化合物(bIV)から得られた共重合体(cIV)の一部の酸基に、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物(dIV)を、触媒存在下に付加させて得られる共重合樹脂。

(BIV) 光重合開始剤：1～50重量部、好ましくは5～20重量部。

(CIV) 光重合性モノマー：1～100重量部、好ましくは20～100重量部。

(DIV) 希釈溶剤：ペースト塗布方法に応じて、適宜の量的割合で配合することができる。また、アクリル系及びシリコン系の消泡・レベリング剤を添加することもできる。

(EIV) ガラスフリット：10～1,000重量部、好ましくは50～500重量部。

(FIV) リン酸化合物：0.1～10重量部、好ましくは0.5～2重量部。

(GIV) セラミック粉末：0.1～300重量部、好ましくは1～100重量部。
さらに好適な態様においては、(HIV) 黒色顔料を含有させる。

(HIV) 黒色顔料、好ましくはFe、Cr、Mn、Coの酸化物の1種以上を主成分として含む金属酸化物黒色顔料：1～300重量部、好ましくは3～100重量部。

光重合開始剤(BIV)が、上記範囲未満になれば、硬化が不十分となり、上記

範囲を超えると貯蔵安定性に欠ける。

光重合性モノマー (C IV) が、上記範囲未満になれば、硬化が不十分となり、上記範囲を超えると解像度が低下し、且つ貯蔵安定性に欠ける。

リン酸化合物 (F IV) が、上記範囲未満になれば、焼成後の隔壁の強度が不十分となり、上記範囲を超えると硬化が不十分となる。

セラミック粉末 (G IV) が、上記範囲未満になれば、焼成後の隔壁の強度が不十分となり、上記範囲を超えると硬化が不十分となる。

黒色顔料 (H IV) が、上記範囲未満になれば、焼成後の隔壁の光透過が生じて機能を果たさなくなり、上記範囲を超えると硬化が不十分となる。

更に、(E IV)、(F IV)、(G IV)、(H IV) の総和量が、(A IV)、(B IV)、(C IV) の総和量に対し上記範囲未満になれば、焼成後の隔壁の強度が不十分となり、上記範囲を超えると硬化が不十分となる。

本発明のガラスペースト組成物に用いる共重合樹脂 (A IV) としては、(メタ) アクリル酸エステル (a IV) と、不飽和基を含有し少なくとも 1 個以上の酸基を有する化合物 (b IV) とから得られた共重合体 (c IV) の一部の酸基に、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物 (d IV) 又は脂環式エポキシ基含有不飽和化合物とグリシジルメタクリレート等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物 (d' IV) の混合物を付加させた変性共重合体である。

上記の (メタ) アクリル酸エステル (a IV) としては、第 I の本発明において主モノマー成分として例示した (メタ) アクリル酸エステル類が挙げられる。

不飽和基を含有し且つ少なくとも 1 個以上の酸基を有する化合物 (b IV) としては、(メタ) アクリル酸；ビニルフェノール；不飽和基とカルボン酸の間に鎖延長された変性不飽和モノカルボン酸、例えば β -カルボキシエチル (メタ) アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸；第 I の本発明の前記一般式 (1) ~ (3) の変性不飽和モノカルボン酸などが挙げられ

る。

次に、上記モノマーから得られた共重合物 (c IV) の酸基に、エポキシ基含有不飽和化合物 (d IV) を付加することにより、(A IV) 成分の共重合体が得られる。(A IV) 成分の共重合体の製造は、第 I の本発明の変性共重合体の製造条件に準じて行う。

脂環式エポキシ基含有不飽和化合物 (d IV) としては、1 分子中に 1 個のラジカル重合性の不飽和基と、脂環式エポキシ基とを有する化合物である。

具体的には、例えば、第 I の本発明において例示した一般式 (4) 等の脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が挙げられる。これらのエポキシ基含有不飽和化合物 (d IV) は、単独で用いても 2 つ以上併用してもよい。

脂環式エポキシ基含有不飽和化合物 (d IV) にはエポキシ基含有脂肪族不飽和化合物 (d' IV) を混合して使用することができる。

エポキシ基含有脂肪族不飽和化合物 (d' IV) としては、1 分子中に 1 個のラジカル重合性の不飽和基と、脂肪族エポキシ基とを有する化合物であり、具体的には、第 I の本発明において例示した脂肪族含有不飽和化合物が挙げられる。

これらのエポキシ基含有脂肪族不飽和化合物 (d' IV) は、(d IV) と単独で用いても 2 つ以上併用してもよい。

脂環式エポキシ基含有不飽和化合物 (d IV) にエポキシ基含有脂肪族不飽和化合物 (d' IV) を混合する場合には、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物 (d IV) 100 重量部に 0～100 重量部、好ましくは 0～50 重量部混合して使用される。

得られた共重合樹脂 (A IV) は、重量平均分子量 5,000～50,000、好ましくは 6,000～30,000、酸価 50～150 mg KOH/g、好ましくは 80～150 mg KOH/g、及び二重結合当量 (不飽和基 1 モル当りの樹脂重量 (g)) 400～2,000、好ましくは 800～1,500 のものを用いることができる。

共重合樹脂 (A IV) の分子量が 5,000 より低い場合には、現像時のガラス

コーティング層の密着性に悪影響を与え、一方、50,000よりも高い場合、現像性の劣化が生じ、現像不良を生じ易いので好ましくない。

単一の共重合樹脂(AIV)を用いる場合、酸価が50mg KOH/gより低い場合、現像性の劣化が生じ、現像不良を生じ易く、一方、150mg KOH/gより高い場合、現像時にガラスコーティング層の密着性の劣化や、光硬化部(露光部)の溶解が生じるので好ましくない。

混合の共重合樹脂(AIV)を用いる場合、酸価が100mg KOH/g以下のすなわち酸価が0~100mg KOH/gのものと、100mg KOH/g以上のもの好ましくは100~250mg KOH/gのものを混合する。混合物の酸価は50~150mg KOH/gである。

さらに、二重結合当量が400よりも小さい場合、焼成時に残渣が残り易くなり、一方、2,000よりも大きい場合、現像時の作業余裕度が狭く、また光硬化時に高露光量を必要とするので好ましくない。

光重合開始剤(BIV)としては、ベンゾイン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどの芳香族アシル化合物類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン類；キサントン類；1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンなどの公知慣用の光重合開始剤を単独で又は2種

以上を組み合わせる用いることができる。

また、これらの光重合開始剤 (BIV) は、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの三級アミン類のような公知慣用の光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせる用いることができる。

本発明の組成物において、光重合性モノマー (CIV) は、組成物の光硬化性の促進及び現像性を向上させるために用いる。

光重合性モノマー (CIV) としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及び上記アクリレートに対応する各メタアクリレート類、多塩基酸とヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートとのモノー、ジー、トリー又はそれ以上のポリエステルなどがあり、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

本発明の組成物に用いる希釈溶剤 (DIV) は、組成物を希釈することによりペースト化し、容易に塗布工程を可能とし、次いで乾燥させて造膜し、接触露光を可能とするために用いられる。希釈溶剤 (DIV) の使用量は、現像時の従来の有機溶媒の使用量に比べて非常に少なく、希釈溶剤 (DIV) は乾燥により除去され、現像工程には入ってこないため、環境上の問題は、大幅に改善される。

希釈溶剤 (DIV) は、ペースト塗布方法に応じて、所望のペースト粘度が得られるように、適宜の量的割合で配合される。

希釈溶剤 (DIV) は、共重合樹脂 (AIV) を製造する段階の溶媒をそのまま使

用することができる。

具体的には、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、カルピトール、メチルカルピトール、ブチルカルピトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、希釈溶剤（DIV）にはアクリル系及びシリコーン系の消泡・レベリング剤を添加することもできる。

具体的には、ビッケミー・ジャパン社製BYKシリーズのもの等が挙げられる。

ガラスフリット（EIV）の組成（重量％）は、 PbO ：60～80％、 B_2O_3 ：1～20％、 SiO_2 ：1～15％、 Al_2O_3 ：1～10％（これらの合計は100％である。）のものが好ましい。

また解像度の点からは、平均粒径20 μm 以下のもの、好ましくは5 μm 以下のものが好ましい。

また、ガラスフリット（EIV）としては、焼成して得られるガラスの体膨張係数 α （300℃）＝70～90×10⁻⁷/℃、ガラス転移点300～550℃を与えるものが好ましい。

本発明の組成物では、組成物の粘度安定性（保存安定性）向上のため、必要に

応じてガラスフリット (EIV) 100重量部に対して、0.1～5重量部の割合でリン酸化合物 (FIV) を添加することができる。

リン酸化合物 (FIV) としては、リン酸、亜リン酸、モノ (2-メタクリロイルオキシエチル) アシッドホスフェート、モノ (2-アクリロイルオキシエチル) アシッドホスフェート、ジ (2-メタクリロイルオキシエチル) アシッドホスフェート、ジ (2-アクリロイルオキシエチル) アシッドホスフェートなどが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

前記セラミック粉末 (GIV) としては、アルミナ、ムライト、コーージェライト、ジルコン、ジルコニア、チタン酸鉛等の種々のセラミック粉末を用いることができる。

また、本発明のガラスペースト組成物では、露光時におけるハレーションを防止し、また焼成後の隔壁の黒色度を向上させるために、ガラスフリット (EIV) 100重量部に対して3～100重量部の割合で黒色顔料 (HIV) を添加できる。

黒色顔料 (HIV) としては、Fe、Cr、Mn、Coの酸化物の1種又は2種以上を、主成分として含む金属酸化物を好適に用いることができる。

黒色顔料 (HIV) の平均粒径は、解像度の点から20 μm 以下のもの、好ましくは5 μm 以下のものが好ましい。

本発明のガラスペースト組成物は、スクリーン印刷法、バーコーター、ブレードコーターなど適宜の塗布方法で、プラズマディスプレイパネルのガラス基板上に塗布される。

次に、指触乾燥性を得るために、熱風循環式乾燥炉等で希釈溶剤を蒸発させる。このようにコーティングした後、露光及び現像する工程を、1回又は複数回繰り返して、所定の厚み及びアスペクト比の隔壁パターンを形成した後、焼成を行う。

露光工程としては、所定の露光パターンを有するフォトマスクを用いた接触露光、及び非接触露光が可能であるが、解像度の点からは、接触露光が好ましい。

また、露光環境としては、真空中又は窒素雰囲気下が好ましい。露光光源としては、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、レーザー光、メタルハライドランプ、プラ

ックランプ、無電極ランプなどが使用される。

現像工程としては、スプレー法、浸漬法等が用いられる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム等のアルカリ金属水溶液や、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン水溶液などのアルカリ性水溶液が好適に用いられるが、現像液によって、組成物中の共重合樹脂（AⅣ）がケン化、溶解され、未硬化部（未露光部）が除去されれば良く、上記のような現像液に限定されるものではない。また、現像後に不要な現像液の除去のため、水洗や酸中和を行うことが好ましい。

焼成工程においては、現像後の基板を、空气中又は窒素雰囲気下で450～600℃で加熱処理して、隔壁パターンを形成する。またこの時、空气中で400～500℃に加熱して樹脂等の有機物を燃焼、除去する工程を途中に入れることが好ましい。

本発明のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を使用すれば、作業環境の悪化等の問題もなく、大面積のプラズマディスプレイパネル用基板上に、高精細の隔壁パターンを、歩留り良く、かつ生産性良く、安定して形成できる。

実施例

以下に本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

下記において、%及び部は、特に断りのない限り、それぞれ重量%及び重量部表す。

尚、評価は以下の方法により行った。

指触乾燥性試験：

乾燥終了後、指触により、タック性を以下の基準で評価した。

○：タックがないもの

△：ややタックがあるもの

×：タックがあるもの

感度試験：

ストーファー社の21段ステップタブレットを使用して評価した。

耐めっき性

テストピースに基盤目状のクロスカットを入れ、「オートロネクスC I」（米国セルレックス社製金めっき液）に30℃で9分浸けた後、セロハンテープによるピーリングテストを行った。

○：90/100～100/100

△：50/100～90/100

×：0/100～50/100

保存安定性：1時間：

○：増粘が10%未満

△：増粘が10%以上30%未満

×：増粘が30%以上

保存安定性：1時間経過後と24時間経過後の粘度変化

○：増粘が30%未満

△：増粘が30%以上50%未満

×：増粘が50%以上

現像性：

○：ラインが安定に残り、ライン間にペーストの残りの無い状態

△：ラインの剥がれが全体の10%未満、あるいはライン間に現像残りが若干ある状態

×：ラインの剥がれが10%以上あるいはライン間に現像残り（透過光による観察で不透明）がある状態

焼成後ライン形状：

○：リブの断面形状において反り、剥がれの無い状態

△：リブの断面形状において若干の反り、10%未満の剥がれのある状態

×：リブの断面形状において反り、10%以上の剥がれのある状態

以下、第Iの本発明の樹脂組成物に関する実施例について説明する。

(合成例I-1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた2リットルのセパラブルフラスコに、プロピレングリコールノモメチルエーテル（ダイセル化学工業社製MMPG）250gを導入し、110℃に昇温後、アクリル酸150g、メチルメタクリレート160g、MMPG230g及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製パーブチルO）21.7gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成し、カルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。

次に、上記幹ポリマー溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（ダイセル化学工業社製サイクロマーA200）21.0g、トリフェニルホスフィン2.1g、メチルヒドロキノン1.0g加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価100mg KOH/g、二重結合当量（不飽和基1モル当りの樹脂g重量）450、重量平均分子量15,000の硬化性樹脂溶液（AI-1）を得た。

(合成例I-2)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた2リットルセパラブルフラスコに、プロピレングリコールノモメチルエーテル（ダイセル化学工業社製MMPG）250gを導入し、110℃に昇温後、アクリル酸75g、メタクリル酸90g、メチルメタクリレート145g、MMPG230g及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製パーブチルO）21.7gを共に3時間かけて滴下した。

滴下後3時間熟成し、カルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。次に、上記幹ポリマー溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（ダ

イセル化学工業社製サイクロマーA200) 210 g、トリフェニルホスフィン 2.1 g、メチルヒドロキノン1.0 gを加えて、100℃で10時間反応させた。なお、反応は空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより酸価100 mg KOH/g、二重結合当量(不飽和基1モル当りの樹脂g重量)450、重量平均分子量15,500の硬化性樹脂溶液(AI-2)を得た。

(合成例I-3)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた2リットルのセパラブルフラスコに、プロピレングリコールノモメチルエーテル(ダイセル化学工業社製MMPG) 250 gを導入し、110℃に昇温後、メタクリル酸179 g、メチルメタクリレート131 g、MMPG 230 g及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製パーブチルO) 21.7 gを共に3時間かけて滴下した。

滴下後3時間熟成し、カルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。次に、上記幹ポリマー溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート(ダイセル化学工業社製サイクロマーA200) 210 g、トリフェニルホスフィン 2.1 g、メチルヒドロキノン1.0 gを加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。

これにより、酸価100 mg KOH/g、二重結合当量(不飽和基1モル当りの樹脂g重量)450、重量平均分子量16,500の硬化性樹脂溶液(AI-3)を得た。

(実施例I-1~I-2、比較例I-1)

硬化性樹脂溶液AI-1~AI-3(但し、AI-1及びAI-2は実施例に、AI-3は比較例において使用した)各100重量部(固形分)、トリメチロールプロパントリアクリレート20重量部、エポキシ当量220のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製エピコート180S70) 20重量部、ベンジルメチルケタール7重量部、ジエチルチオキサントン2重量部、フタロシアニングリーン1.5重量部、シリカ5重量部、硫酸バリウム20

重量部、ジシアンジアミド 5 重量部を混合した後、3 本ロールで混練し、粘ちょうなインキ組成物を得た。

上記工程で得られたインキをパターン形成された基盤の上にバーコーターを用いて $20\ \mu\text{m}$ の厚さに塗布し、 80°C の送風乾燥機で 20 分間乾燥させた。その後、ネガフィルムを密着させ、 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光量を照射した。更に、1% 炭酸ソーダ水溶液で現像し、得られた塗膜を 150°C 送風オーブンで 30 分間硬化させることにより塗膜を得た。

感度は、ストーファーの 21 段ステップタブレットを使用して評価し、表 I-1 に示した。

表 I-1

	使用樹脂溶液	感 度
実施例 I-1	AI-1	11
実施例 I-2	AI-2	10
比較例 I-1	AI-3	8

この結果から明らかなように、実施例のインキは比較例に比べ、感度はステップ段数で 2~3 段優れるることが判った。詳しくは、変性共重合体中にアクリル酸の存在を必須要件にした樹脂組成物を使用することにより、インクの感度が著しく向上することが判った。

以下、実施例により第 II の本発明を具体的に説明する。

硬化性樹脂の合成例

(合成例 II-1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた 2 リットルセパラブルフラスコに、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（日本乳化剤社製 MFDG） 325g を導入し、 110°C に昇温後、 βCEA （ β -カルボキシエチルアクリレート） 37.6g 、メタクリル酸 201.9g 、メチルメタク

リレート 186.4 g、MFDG 222 g 及び *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日本油脂社製 パーブチル O) 21.7 g を共に 3 時間かけて滴下した。滴下後 3 時間熟成して T g が 137℃ の幹ポリマー (共重合体 (B II) に相当する) を合成した。次に、上記幹ポリマー溶液に、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート (ダイセル化学工業社製 サイクロマー A 200) 289.2 g、トリフェニルホスフィン 2.9 g、メチルヒドロキノン 1.3 g を加えて、100℃ で 10 時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価 100 mg KOH/g、二重結合当量 (不飽和基 1 モル当りの樹脂の g 重量) 450、重量平均分子量 15,000 の硬化性樹脂溶液 (A II-1) を得た。

(合成例 II-2)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた 2 リットルセパラブルフラスコに、ジプロピレングリコールノモメチルエーテル (日本乳化剤製 MFDG) 325 g を導入し、110℃ に昇温後、 β CEA (β -カルボキシエチルアクリレート) 187.8 g、メタクリル酸 112.2 g、メチルメタクリレート 125.9 g、MFDG 222 g 及び *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日本油脂社製 パーブチル O) 17.0 g を共に 3 時間かけて滴下した。滴下後 3 時間熟成して T g が 62℃ の幹ポリマー (共重合体 (B II) に相当する) を合成した。次に、上記幹ポリマー溶液に、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート (ダイセル化学工業社製 サイクロマー A 200) 289.2 g、トリフェニルホスフィン 2.9 g、メチルヒドロキノン 1.3 g を加えて、100℃ で 10 時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価 100 mg KOH/g、二重結合当量 (不飽和基 1 モル当りの樹脂の g 重量) 450、重量平均分子量 20,000 の硬化性樹脂溶液 (A II-2) を得た。

(合成例 II-3)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた 2 リットル

セパラブルフラスコに、プロピレングリコールノモメチルエーテル（ダイセル化学工業社製MMPG）250 gを導入し、110℃に昇温後、 β CEA（ β -カルボキシエチルアクリレート）187.8 g、メタクリル酸112.2 g、アダマンチルアクリレート125.9 g、MFDG222 g及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製パーブチルO）21.7 gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成してTgが78℃の幹ポリマー（共重合体（BII）に相当する）を合成した。次に、上記幹ポリマー溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（ダイセル化学工業社製サイクロマーA200）289.2 g、トリフェニルホスフィン2.9 g、メチルヒドロキノン1.3 gを加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価100 mg KOH/g、二重結合当量（不飽和基1モル当りの樹脂のg重量）450、重量平均分子量14,000の硬化性樹脂溶液（AII-3）を得た。

（合成例II-4）

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた2リットルセパラブルフラスコに、ジプロピレングリコールノモメチルエーテル（日本乳化剤製MFDG）325 gを導入し、110℃に昇温後、 β CEA（ β -カルボキシエチルアクリレート）375.7 g、メチルメタクリレート50.2 g、MFDG222 g及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製パーブチルO）21.7 gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成してTgが0℃の幹ポリマー（（メタ）アクリル酸構造単位を有さない共重合体（BII）に相当する）を合成した。次に、上記幹ポリマー溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（ダイセル化学工業社製サイクロマーA200）289.2 g、トリフェニルホスフィン2.9 g、メチルヒドロキノン1.3 gを加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価100 mg KOH/g、二重結合当量（不飽和基1モル当りの樹脂重量）450、重量平均分子量15,000の硬化性樹脂

脂溶液 (A II - 4) を得た。

(合成例 II - 5)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた2リットルセパラブルフラスコに、エポキシ当量が215のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (東都化成社製 YDCN-702) 1090 g を導入し、100℃で加熱溶解した。ついで、アクリル酸390 g、メチルヒドロキノン1.5 g とジメチルベンジルアミン2 g を加えて、110℃で12時間反応させた。これにより、酸価3.0 mg KOH/g のノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸変性物を合成した。この生成物450 g にエチルカルビトールアセテート250 g を導入し、80℃に加熱後、1水酸基当量にテトラ無水フタル酸0.5モルを反応させ、酸価58 mg KOH/g のエポキシ樹脂をアクリル酸変性後、酸無水物を付加した不飽和基と酸基を有する硬化性樹脂溶液 (A II - 5) を得た。

(実施例 II - 1 ~ II - 5 及び比較例 II - 1 ~ II - 2)

合成例で得た樹脂溶液 A II - 1 ~ II - 5 を用い、それぞれ表 II - 1 に示した配合割合で硬化性樹脂 (固形分)、トリメチロールプロパントリアクリレート20重量部、エポキシ当量220のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ (株) 製エピコート180S70) 20重量部、光重合開始剤としてベンジルメチルケタール7重量部、光重合開始剤としてジエチルチオキサントン2重量部、フタロシアニングリーン1.5重量部、シリカ5重量部、硫酸バリウム20重量部、ジシアンジアミド5重量部を混合した後、3本ロールで混練し、粘稠なインキ組成物を得た。このインキをパターン形成された基盤の上にバーコーターを用いて20 μm の厚さに塗布し、80℃の送風乾燥機で20分間乾燥させた。その後、ネガフィルムを密着させ800 mJ / cm² の光量を照射した。更に、1%炭酸ソーダ水溶液により現像し、得られた塗膜を150℃送風オーブンで30分間硬化させることにより塗膜を得た。この塗膜について指触乾燥性及び感度の評価を行い結果を表 II - 1 に示した。

表Ⅱ-1

		実施例 Ⅱ-1	実施例 Ⅱ-2	実施例 Ⅱ-3	実施例 Ⅱ-4	実施例 Ⅱ-5	比較例 Ⅱ-1	比較例 Ⅱ-2
樹脂 固 形 分	AⅡ-1	100*1	100	100	80	50	100	100
	AⅡ-2							
	AⅡ-3							
	AⅡ-4							
	AⅡ-5				20	50		
指触乾燥性		○	○	○	△	△	×	×
感 度		1 1	1 1	1 1	1 0	9	1 1	8

*1:樹脂固形分重量部

実施例から明らかなように、第Ⅱの本発明によれば、感度が高く、タックフリー性が優れたインキ材料の硬化性樹脂及び、又は光硬化性樹脂組成物を得ることができる。

以下、実施例により第Ⅲの本発明を具体的に説明する。

反応器としては、攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた容量2リットルのセパラブルフラスコを使用した。

溶媒：ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤社製MFDG)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(ダイセル化学工業社製MMPG)

重合開始剤：t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製パーブチルO)

エポキシ基含有不飽和化合物(dⅢ)：3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート(ダイセル化学工業社製サイクロマーA200)

アセトアセトキシエチルアクリレート：AAEM

アクリロイルモルフォリン：ACMO

テトラヒドロフルフリルアクリレート：THFA

二重結合当量：不飽和基1mol当りの樹脂重量(g)

(変性共重合体Ⅲ-1の合成)

セパラブルフラスコに、MFDG 325 gを導入し、110℃に昇温後、 β CEA 37.6 g、メタクリル酸 201.9 g、メチルメタクリレート 186.4 g、MFDG 222 g及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート 12.0 gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。

次に、上記幹ポリマー溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート 289.2 g、トリフェニルホスフィン 2.9 g、メチルヒドロキノン 1.3 gを加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価 100 mg KOH/g、二重結合当量 450、重量平均分子量 15,000の硬化性樹脂溶液(AⅢ-1)を得た。

(実施例Ⅲ-1)

表Ⅲ-1に示すように、硬化性樹脂溶液(AⅢ-1) 100重量部に、アセトアセトキシエチルアクリレートを5重量部の割合で添加して、本発明の樹脂組成物を得た。

本発明の樹脂組成物の性能を見るために下記試験を行った。結果を表Ⅲ-1に示す。

上記実施例Ⅲ-1で得た樹脂組成物 100重量部(固形分として)、トリメチロールプロパントリアクリレート 20重量部、エポキシ当量 220のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製エピコート 180S70) 20重量部、ベンジルメチルケタール 7重量部、ジエチルチオキサントン 2重量部、フタロシアニングリーン 1.5重量部、シリカ 5重量部、硫酸バリウム 20重量部、ジシアンジアミド 5重量部を混合した後、3本ロールで混練し、粘ちょうな組成物を得た。

上記で得られた組成物をパターン形成された基盤の上にバーコーターを用いて

20 μm の厚さに塗布し、80℃の送風乾燥機で20分間乾燥させた。その後、ネガフィルムを密着させ、800 mJ/cm^2 の光量を照射した。更に、1%炭酸ソーダ水溶液での現像し、得られた塗膜を150℃送風オーブンで30分間硬化させる事により塗膜を得た。

(実施例Ⅲ-2～Ⅲ-3)

表Ⅲ-1に示すように、硬化性樹脂溶液(AⅢ-1)100重量部に、アクリロイルモルフォリン(実施例Ⅲ-2)、テトラヒドロフルフリルアクリレート(実施例Ⅲ-3)を各5重量部の割合で添加して、本発明の樹脂組成物をそれぞれ得た。

本発明の樹脂組成物の性能を見るために、実施例Ⅲ-1で得た樹脂組成物の代りに、それぞれ実施例Ⅲ-2又はⅢ-3で得た樹脂組成物を使用して実施例Ⅲ-1と同様の試験を行った。結果を表Ⅲ-1に示す。

(比較例Ⅲ-1)

硬化性樹脂溶液(AⅢ-1)のみの性能を見るために、実施例Ⅲ-1で得た樹脂組成物の代りに、硬化性樹脂溶液(AⅢ-1)のみを使用して実施例Ⅲ-1と同様の試験を行った。結果を表Ⅲ-1に示す。

(実施例Ⅲ-4) (変性共重合体Ⅲ-2の合成)

セパラブルフラスコに、MFDG 250 gを導入し、110℃に昇温後、 β CEA 26.3 g、メタクリル酸 141.2 g、メチルメタクリレート 34.8 g、アセトアセトキシエチルメタクリレート 95.5 g、MFDG 223 g及び t -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート 12.0 gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。

次に、上記幹ポリマー溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート 202.2 g、トリフェニルホスフィン 2.0 g、メチルヒドロキノン 1.0 g加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気で行った。これにより、酸価 100 $\text{mg KOH}/\text{g}$ 、二重結合当量 450、重量平均分子量 15,000の本発明の変性共重合体の樹脂溶液(AⅢ-2)を

得た。

本発明の変性共重合体の性能を見るために、実施例Ⅲ－１で得た樹脂組成物の代りに実施例Ⅲ－４で得た樹脂組成物を使用して実施例Ⅲ－１と同様の試験を行った。結果を表Ⅲ－１に示す。

(実施例Ⅲ－５) (変性共重合体Ⅲ－３の合成)

セパラブルフラスコに、MMPG 250 gを導入し、110℃に昇温後、BC EA 26.3 g、メタクリル酸 141.2 g、メチルメタクリレート 59.8 g、アクリロイルモルフォリン 70.5 g、MFDG 223 g及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート 12.0 gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。

次に、上記幹ポリマー溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート 202.2 g、トリフェニルホスフィン 2.0 g、メチルヒドロキノン 1.0 gを加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。これにより、酸価 100 mg KOH/g、二重結合当量 450、重量平均分子量 14,000の硬化性樹脂溶液(AⅢ－３)を得た。

本発明の変性共重合体の性能を見るために、実施例Ⅲ－１で得た樹脂組成物の代りに実施例Ⅲ－５で得た樹脂組成物を使用して実施例Ⅲ－１と同様の試験を行った。結果を表Ⅲ－１に示す。

(実施例Ⅲ－６) (変性共重合体Ⅲ－４の合成)

セパラブルフラスコに、MMPG 250 gを導入し、110℃に昇温後、BC EA 26.3 g、メタクリル酸 141.2 g、メチルメタクリレート 91.3 g、テトラヒドロフルフリルアクリレート 39.0 g、MFDG 223 g及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート 12.0 gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成してカルボキシル基を有する幹ポリマーを合成した。

次に、上記幹ポリマー溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート 202.2 g、トリフェニルホスフィン 2.0 g、メチルヒドロキノン 1.0 gを加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰

雰囲気で行った。これにより、酸価 100 mg KOH/g 、二重結合当量 450 、重量平均分子量 $13,500$ の硬化性樹脂溶液（AⅢ-4）を得た。

本発明の変性共重合体の性能を見るために、実施例Ⅲ-1で得た樹脂組成物の代わりに実施例Ⅲ-6で得た樹脂組成物を使用して実施例Ⅲ-1と同様の試験を行った。結果を表Ⅲ-1に示す。

（変性共重合体Ⅲ-5の合成）

セパラブルフラスコに、エポキシ当量が 215 のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成社製YDCN-702） $1,090\text{ g}$ を導入し、 100°C で加熱溶解した。ついで、アクリル酸 390 g 、メチルヒドロキノン 1.5 g とジメチルベンジルアミン 2 g を加えて、 110°C で 12 時間反応させた。これにより、酸価 3.0 mg KOH/g のノボラック型エポキシ化合物のアクリル酸変生物を合成した。この生成物 450 g にエチルカルビトールアセテート 250 g を導入し、 80°C に加熱後、 1 酸基当量にテトラ無水フタル酸 0.5 モルを反応させ、酸価 58 mg KOH/g の、エポキシ樹脂をアクリル酸変性後、酸無水物を付加した不飽和基と酸基を有する硬化性樹脂溶液（AⅢ-5）を得た。

（比較例Ⅲ-2）

変性共重合体Ⅲ-5の性能を見るために、実施例Ⅲ-1で得た樹脂組成物の代わりに変性共重合体Ⅲ-5のみを使用して実施例Ⅲ-1と同様の試験を行った。結果を表Ⅲ-1に示す。

（実施例Ⅲ-7）

実施例Ⅲ-1で得た樹脂組成物の代わりに変性共重合体Ⅲ-1と変性共重合体Ⅲ-5を表Ⅲ-1に示すように使用して実施例Ⅲ-1と同様の試験を行った。結果を表Ⅲ-1に示す。

表Ⅲ－１

	実 施 例 Ⅲ －							比較例Ⅲ－	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
樹脂溶液 AⅢ－１ AⅢ－２ AⅢ－３ AⅢ－４ AⅢ－５	100	100	100	100	100	100	50	100	
モノマー AAEM ACMO THFA	5	5	5				5		
指触乾燥性	△	△	△	○	○	○	△	○	×
感度	11	11	11	10	10	10	10	10	8
耐めっき性	○	○	○	○	○	○	○	△	○

注) 樹脂溶液：樹脂固形分重量部

モノマー：重量部

上記結果から明らかなように、実施例の組成物を使用したレジストは参考例の組成物を使用したレジストに比べて、ステップ段数で２～３段優れ、指触乾燥性にも優れ、感度が飛躍的に向上し、且つ耐めっき性が向上した。

以下、実施例により第Ⅳの本発明を具体的に説明する。

(合成例Ⅳ－１)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた内容積２リットルのセパラブルフラスコに、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（日本乳化剤社製MFDG）２５０ｇを導入し、１１０℃に昇温後、アクリル酸

(bIV-1) 150 g、メチルメタクリレート (aIV-1) 160 g、MFDG 230 g 及び t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート (日本油脂社製パーブチルO) 21.7 g を共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成して、カルボキシル基を有する幹ポリマー (以下、共重合体のことをいう。) (cIV-1) を合成した。反応は窒素雰囲気下で行われた。

次に、上記幹ポリマー (cIV-1) の溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート (dIV-1) (ダイセル化学工業社製サイクロマーA200) 210 g、トリフェニルホスフィン2.1 g、メチルヒドロキノン1.0 g を加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。

これにより、酸価100 mg KOH/g、二重結合当量450、重量平均分子量15,000の硬化性樹脂溶液 (AIV-1) を得た。なお、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルは希釈溶剤 (DIV-1) の働きをする。

(合成例IV-2)

合成例IV-1と同じ反応器に、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (日本乳化剤社製MFDG) 250 g を導入し、110℃に昇温後、アクリル酸 (bIV-1) 75 g、メタクリル酸 (bIV-2) 90 g、メチルメタクリレート (aIV-1) 145 g、MFDG 230 g、及び t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート (日本油脂社製パーブチルO) 21.7 g を、共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成して、カルボキシル基を有する幹ポリマー (cIV-2) を合成した。

次に、上記幹ポリマー (cIV-2) の溶液に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート (dIV-1) (ダイセル化学工業社製サイクロマーA200) 210 g、トリフェニルホスフィン2.1 g、メチルヒドロキノン1.0 g を加えて、100℃で10時間反応させた。

反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。

これにより、酸価100 mg KOH/g、二重結合当量450、重量平均分子

量 15, 500 の硬化性樹脂溶液 (AIV-2) を得た。

(合成例IV-3)

合成例IV-1と同じ反応器に、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤社製MFDG) 250 gを導入し、110℃に昇温後、メタクリル酸 (bIV-1) 179 g、メチルメタクリレート (aIV-1) 131 g、MFDG 230 g及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製パーブチルO) 21.7 gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成して、カルボキシル基を有する幹ポリマー (cIV-3) を合成した。

次に、上記幹ポリマー (cIV-3) の溶液に、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート (dIV-1) (ダイセル化学工業社製サイクロマーA200) 210 g、トリフェニルホスフィン 2.1 g、メチルハイドロキノン 1.0 gを加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。

これにより、酸価 100 mg KOH/g、二重結合当量 450、重量平均分子量 16, 500 の硬化性樹脂溶液 (AIV-3) を得た。

(比較合成例IV-1)

合成例IV-1と同じ反応器に、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤社製MFDG) 250 gを導入し、110℃に昇温後、メタクリル酸 (bIV-1) 179 g、メチルメタクリレート (aIV-1) 177 g、MFDG 230 g及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製パーブチルO) 21.7 gを共に3時間かけて滴下した。滴下後3時間熟成して、カルボキシル基を有する幹ポリマー (cIV-4) を合成した。

次に、上記幹ポリマー (cIV-4) 溶液に、グリシジルメタクリレート (日本油脂社製ブレンマーG) 164 g、トリフェニルホスフィン 1.7 g、メチルハイドロキノン 1.0 gを加えて、100℃で10時間反応させた。反応は、空気/窒素の混合雰囲気下で行った。

これにより、酸価 100 mg KOH/g、二重結合当量 450、重量平均分子量

量 16, 500 の硬化製樹脂溶液 (AIV-4) を得た。

(実施例IV-1 ~ IV-3、比較例IV-1)

上記合成例IV-1 ~ IV-3、及び比較合成例IV-1にて得られた共重合樹脂 (AIV) の溶液を用い、下記の表IV-1に示す組成比にて (BIV) ~ (HIV) 成分を配合し、攪拌機により攪拌後、3本ロールミルにより練肉し、ペースト化を行った。

この際、使用するガラスフリット (EIV) としては、 PbO 60%、 B_2O_3 20%、 SiO_2 15%、 Al_2O_3 5% (組成比)、平均粒径 $2.5 \mu m$ のもので、焼成後のガラスの体膨張係数 α ($300^\circ C$) $= 70 \times 10^{-7} / ^\circ C$ 、ガラス転移点 $445^\circ C$ のものを使用した。また、黒色顔料としては、平均粒径 $1 \mu m$ の Cu 、 Cr 、 Mn 系の酸化物を使用した。

上記で得られたアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を用い、1時間及び24時間後の粘度を測定して保存安定性 (粘度安定性) を評価した。

また、上記アルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物を用いてガラス基板上にプラズマディスプレイパネル用の隔壁を形成し、乾燥後のタック性 (指触テスト)、感度 (ストーファー21段ステップタブレット使用)、現像性 (現像後、基板の直接目視による観察、及び基板裏面からの透過光による目視観察)、焼成後の隔壁のライン形状について評価した。

隔壁の形成は、以下の手順で行った。まず、調製後1時間経過後の組成物を、ガラス基板上に300メッシュのポリエステルスクリーンを用いて全面に塗布した後、熱風循環式乾燥炉を用い、 $90^\circ C$ で20分間乾燥して皮膜 (コーティング層) を形成した。

次に、ライン幅 $50 \mu m$ となる格子パターンのネガフィルムを用い、光源をメタルハライドランプとし、組成物上の積算光量が $200 mJ / cm^2$ となるように露光した。

その後、液温 $30^\circ C$ の Na_2CO_3 1重量%水溶液を用いて、現像を行い、水洗した。

最後に、空気中にて450℃で30分保持した後、さらに昇温し、530℃で30分間焼成して隔壁の形成された基板を作製した。得られた基板について試験した結果を表IV-1に示す。

表IV-1

	組 成 物			
	実 施 例 IV -			比較例IV-
	1	2	3	1
樹脂 (AIV)	(AIV-1) 100	(AIV-2) 100	(AIV-3) 100	(AIV-4) 100
光重合性モノマー* ¹ (CIV-1)	50	50	50	50
光重合開始剤* ² (BIV-1)	10	10	10	10
希釈溶剤* ³ (DIV-1)	100	100	100	100
黒色顔料 (HIV-1)	30	30	30	30
ガラスフリット (EIV-1)	450	450	450	450
リン酸化物* ⁴ (FIV-1)	6	6	6	6
セラミック粉末* ⁵ (GIV-1)	250	250	250	250
評価結果				
指触乾燥性	○	○	○	×
感度	7	7	6	4
保存安定性 (1 hr) (24 hr)	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○
現像性	○	○	△	△
焼成後のライン形状	○	○	○	△

- 注 *¹ ペンタエリスリトールトリアクリレート
*² 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン
*³ ジプロピレングリコールモノメチルエーテル
*⁴ 亜リン酸 *⁵ アルミナ

本発明のように、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物 (dIV) を付加させた共

重合樹脂を使用すると、硬化後の樹脂のガラス転移点が高くなり、高精度の隔壁が得られるのに対して、グリシジルメタクリレートのような脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物（d' IV）のみを付加させた共重合樹脂を使用すると、解像度が不十分である。

産業上の利用可能性

第 I の本発明の変性共重合体中にアクリル酸の存在を必須要件にした硬化性樹脂組成物を使用することにより、インクの感度が著しく向上する。

第 II の本発明によれば、感度が高く、タックフリー性が優れたインキ材料の硬化性樹脂及び、又は光硬化性樹脂組成物を与えることができる。

第 III の本発明によれば、ソルダーレジストに使用した場合に、アルカリ現像が可能で、ソルダーレジストに要求される諸特性を満たし、感度が高く、解像度が良好で、耐めっき性の向上した、且つ指触乾燥性に優れた変性共重合体又は樹脂組成物が提供される。

第 IV の本発明によれば、作業環境の悪化等の問題もなく、フォトリソグラフィ技術により、大面積のプラズマディスプレイパネル用基板上に、高精細の隔壁パターンを、歩留り良く、かつ生産性良く安定して形成できる。

従って本発明に係る硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、変性共重合体及び／又は樹脂組成物（I）は、一般用インキ、プラスチック塗料、紙印刷材、フィルムコーティング材、家具塗装などの種々のコーティング分野、FRP、ライニング、さらにはエレクトロニクス分野における絶縁ワニス、絶縁シート、積層板、プリント基盤、LSI関係、プリズムシート、レジストインキ、液状レジスト、ドライフィルム、液晶ディスプレイ用に使用されるカラーフィルター、ブラックマトリックス用顔料レジスト、コーティング保護膜用添加物、カラーフィルター用顔料レジストインキ、半導体封止剤、プラズマディスプレイパネル用基板等に有用であり、多くの産業分野への応用が可能である。

請求の範囲

1. アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルを主モノマー成分とする共重合体の一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物を付加させてなる変性共重合体を使用してなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

2. アクリル酸の一部に代えて、不飽和基と少なくとも1個の酸基を有する、アクリル酸を除く化合物が使用されてなる請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

3. エポキシ基含有不飽和化合物が脂環式エポキシ基含有不飽和化合物である請求項1又は2記載の硬化性樹脂組成物。

4. 脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートである請求項3記載の硬化性樹脂組成物。

5. 光重合開始剤、及び希釈モノマー若しくはオリゴマーを含有する請求項1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

6. エポキシ化合物及び/又はエポキシ樹脂を含有する請求項1～5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

7. 顔料を含有する請求項1～6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

8. 液状レジスト、ドライフィルム、カラーフィルター用顔料レジストの光硬化用成分として使用される請求項1～7のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

9. 液状レジスト、ドライフィルム、カラーフィルター用顔料レジストの熱硬化用成分として使用される請求項1～7のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

10. 不飽和基とカルボキシル基の間に結合可能な二価の基を有する化合物(A II)、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルから得られるT_g(ガラス転移温度)が50℃以上の共重合体(B II)の一部の酸基にエポキシ基含有不飽和化合物(C II)を付加させて得られる変性共重合体からなる硬化性樹脂。

11. 不飽和基とカルボキシル基の間に結合可能な二価の基を有する化合物(A II)がβ-カルボキシエチル(メタ)アクリレートである請求項10記載の硬化性樹脂。

12. エポキシ基含有不飽和化合物 (C II) が 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートである請求項 10 又は 11 記載の硬化性樹脂。

13. 請求項 12 記載の硬化性樹脂、及び希釈モノマー又はオリゴマーからなる希アルカリ水溶液に可溶な硬化性樹脂組成物。

14. 請求項 12 記載の硬化性樹脂、光重合開始剤、及び希釈モノマー又はオリゴマーからなる希アルカリ水溶液に可溶な硬化性樹脂組成物。

15. 更に、エポキシ化合物及び／又はエポキシ樹脂を含む請求項 13 又は 14 記載の硬化性樹脂組成物。

16. 更に、顔料を含む請求項 13～15 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

17. ノボラック又はビスフェノール系エポキシ樹脂を (メタ) アクリル酸で変性後、酸無水物を付加した樹脂を含む請求項 13～16 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

18. 液状レジスト、ドライフィルム、液晶ディスプレイ用カラーフィルターもしくはブラックマトリックス用顔料レジスト又はコーティング用保護膜の成分として用いられる請求項 13 又は 14 記載の硬化性樹脂組成物。

19. β -カルボキシエチルアクリレート (a III)、酸基含有不飽和化合物 (b III) 及び (メタ) アクリル酸エステル (c III) からなる共重合体 (P III-2) の一部の酸基に、エポキシ基含有不飽和化合物 (d III) のエポキシ基を付加させて得られる変性共重合体 (B III) に、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、テトラヒドロフルフリルアクリレートから選ばれる 1 種以上の官能基含有アクリレートモノマー (e III) を添加してなる樹脂組成物。

20. β -カルボキシエチルアクリレート (a III)、酸基含有不飽和化合物 (b III)、(メタ) アクリル酸エステル (c III)、及びアセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、テトラヒドロフルフリルアクリレートから選ばれる 1 種以上の官能基含有アクリレートモノマー (e III) からなる共重合体 (P III-1) の一部の酸基に、エポキシ基含有不飽和化合物 (d III) のエポ

キシ基を付加させて得られる変性共重合体。

21. エポキシ基含有不飽和化合物 (d III) が 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートであることを特徴とする、請求項 19 に記載の樹脂組成物。

22. エポキシ基含有不飽和化合物 (d III) が 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートであることを特徴とする、請求項 20 に記載の変性共重合体。

23. 請求項 19 に記載の樹脂組成物及び／又は請求項 20 に記載の変性共重合体と他のエポキシ化合物 (D III) とからなる樹脂組成物。

24. 請求項 19 または 23 に記載の樹脂組成物又は請求項 20 に記載の変性共重合体と、ノボラック系エポキシ樹脂及び／又はビスフェノール系エポキシ樹脂を(メタ)アクリル酸変性した後これに酸無水物を付加させて得られる他の不飽和基及び酸基含有物 (E III) とからなる樹脂組成物。

25. 下記 (AIV)、(BIV)、(CIV)、(DIV) および (EIV) を含有することを特徴とするアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

(AIV) (メタ)アクリル酸エステル (a IV) と、不飽和基を含有し且つ少なくとも 1 個以上の酸基を有する化合物 (b IV) から得られた共重合体 (c IV) の一部の酸基に、脂環式エポキシ基含有不飽和化合物 (d IV) を触媒存在下に付加させた共重合樹脂、

(BIV) 光重合開始剤、

(CIV) 光重合性モノマー、

(DIV) 希釈溶剤、

(EIV) ガラスフリット

26. 更にリン酸化合物 (F IV) 及びセラミック粉末 (G IV) を含有することを特徴とする請求項 25 に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

27. 更に黒色顔料 (H IV) を含有することを特徴とする請求項 25 または 26 に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

28. 共重合樹脂 (AIV) が、重量平均分子量 5,000~50,000、酸価 50~150 mg KOH/g を有し、かつその二重結合当量が、400~2,000であることを特徴とする請求項 25 記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

29. 酸価 100 mg KOH/g 以上の共重合樹脂 (AIV) と、酸価 100 mg KOH/g 以下の共重合樹脂 (AIV) を混合して使用することを特徴とする請求項 28 に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

30. ガラスフリット (EIV) のガラス転移点が、300~550℃である請求項 25 に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

31. 黒色顔料 (HIV) が、Fe、Cr、Mn、Co の酸化物の 1 種又は 2 種以上を主成分として含む金属酸化物顔料であり、かつ該金属酸化物顔料を、ガラスフリット (EIV) 100 重量部に対して、3~100 重量部の割合で含有する請求項 27 に記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物。

32. 請求項 25~31 のいずれかに記載のアルカリ現像型光硬化性ガラスペースト組成物をプラズマディスプレイパネル用ガラス基板上にコーティングする工程、

該コーティング層を活性光線により所定のパターンに応じて選択的に露光する工程、

アルカリ性水溶液により現像して上記コーティング層の未露光部を除去する工程、及び現像後の上記コーティング層を焼成する工程を含むことを特徴とするプラズマディスプレイパネル隔壁の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F299/02, C08F290/12, C08F8/14, C08F2/50,
C08G59/42, C08L63/00, G03F7/027, G02B5/20,
H04N5/66, H05K3/06, H05K3/28, C09D133/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F299/00-299/08, C08F290/00-290/14, C08F2/00-2/60,
C08F8/00-8/50, C08G59/00-59/72, C08L1/00-101/14, C09D1/00-101/10,
G02B5/00-5/32, G03F7/00-7/115, H04N5/66, H05K3/00-3/06, H05K3/22-3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-100423, A (Hoechst Ind. K.K.), 15 April, 1997 (15.04.97), Claims; Par. Nos. [0009], [0010], [0016], [0017]; examples (Family: none)	1-10, 12-18, 20, 22, 23
X	JP, 8-41150, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims; Par. Nos. [0001], [0011], [0022], [0034] to [0041]; examples (Family: none)	1-10, 12-16, 18, 20, 22, 23
X	JP, 9-278843, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. Nos. [0001], [0011]; examples (Family: none)	1-5, 7-10, 12-14, 16, 18, 20, 22
X	JP, 10-87725, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98),	1-4, 7, 8, 10, 12, 20, 22
Y	Claims; Par. No. [0001]; (Family: none)	5, 6, 13, 14, 16, 18
X	JP, 10-231319, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98),	1-4, 10, 12, 20, 22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
document member of the same patent family
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
document member of the same patent family
"&"

Date of the actual completion of the international search
27 March, 2000 (27.03.00)

Date of mailing of the international search report
04 April, 2000 (04.04.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07249

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Claims; Par. No. [0014]; examples & EP, 896968, A & WO, 98/36000, A	5, 7, 13, 14, 16
X	US, 5002977, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 May, 1989 (17.05.89), claims; examples & JP, 1-289819, A & JP, 1-289820, A & GB, 2219591, A & GB, 8911194, A0 & DE, 3916035, A	1-5, 10, 12-14, 20, 22
PX	JP, 11-60659, A (TOAGOSEI CO., LTD.), 02 March, 1999 (02.03.99),	1-4, 7, 10, 12, 20 , 22
A	Claims; Par. Nos. [0022], [0035]; examples (Family: none)	5, 6, 8, 9, 11, 13-19, 21, 23-32
PX	JP, 11-95425, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 09 April, 1999 (09.04.99),	1-5, 7-14, 16-18 , 20-22, 24, 25, 2
A	Claims; Par. Nos. [0001], [0011] to [0014], [0018], [0033], [0036], [0043]; examples (Family: none)	7, 28, 30, 31 6, 15, 19, 23, 26, 29, 32

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/07249

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08F299/02, C08F290/12, C08F8/14, C08F2/50,
C08G59/42, C08L63/00, G03F7/027, G02B5/20,
H04N5/66, H05K3/06, H05K3/28, C09D133/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08F299/00-299/08, C08F290/00-290/14, C08F2/00-2/60, C08F8/00-8/50, C08G59/00-59/72,
C08L1/00-101/14, C09D1/00-101/10, G02B5/00-5/32, G03F7/00-7/115, H04N5/66,
H05K3/00-3/06, H05K3/22-3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-100423, A (ヘキストインダストリー株式会社) 15. 4月. 1997 (15. 04. 97), 特許請求の範囲, 段 落[0009], [0010], [0016], [0017]及び実施例 (ファミリーな し)	1-10, 12-18, 20, 22, 23
X	J P, 8-41150, A (ダイセル化学工業株式会社) 13. 2月. 1996 (13. 02. 96), 特許請求の範囲, 段 落[0001], [0011], [0022], [0034]-[0041]及び実施例 (フ ァミリーなし)	1-10, 12-16, 18, 20, 22, 23
X	J P, 9-278843, A (ダイセル化学工業株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97), 特許請求の範囲,	1-5, 7-10, 12- 14, 16, 18, 20,

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 03. 00

国際調査報告の発送日

04.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務

4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	段落【0001】、【0011】及び実施例 (ファミリーなし)	22
X	JP, 10-87725, A (ダイセル化学工業株式会社) 7. 4月. 1998 (07. 04. 98), 特許請求の範囲, 段落	1-4, 7, 8, 10, 1 2, 20, 22
Y	【0001】及び実施例 (ファミリーなし)	5, 6, 13, 14, 16, 18
X	JP, 10-231319, A (ダイセル化学工業株式会社) 2. 9月. 1998 (02. 09. 98), 特許請求の範囲, 段落	1-4, 10, 12, 20 22
Y	【0014】及び実施例 & EP, 896968, A & WO, 98/36000, A	5, 7, 13, 14, 16
X	US, 5002977, A (Kansai Paint Co., Ltd.) 17. May. 1989 (17. 05. 89), claims & e x a m p l e s & JP, 1-289819, A & JP, 1-289820, A & GB, 2219591, A & GB, 8911194, A0 & DE, 3916035, A	1-5, 10, 12-14, 20, 22
PX A	JP, 11-60659, A (東亜合成株式会社) 2. 3月. 1999 (02. 03. 99), 特許請求の範囲, 段落 【0022】、【0035】及び実施例 (ファミリーなし)	1-4, 7, 10, 12, 20, 22 5, 6, 8, 9, 11, 1 3-19, 21, 23-32
PX A	JP, 11-95425, A (三菱化学株式会社) 9. 4月. 1999 (09. 04. 99), 特許請求の範囲, 段落 【0001】、【0011】-【0014】、【0018】、【0033】、【0036】、【0043】及 び実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7-14, 16- 18, 20-22, 24, 25, 27, 28, 30, 31 6, 15, 19, 23, 2 6, 29, 32

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.